

Volume

III

Luis Alberto Loureiro dos Santos

Vânia Caldas de Sousa

INTRODUÇÃO AOS MATERIAIS CERÂMICOS

Sinterização
e Propriedades

Volume

III

Luis Alberto Loureiro dos Santos

Vânia Caldas de Sousa

INTRODUÇÃO AOS MATERIAIS CERÂMICOS

Sinterização
e Propriedades

I São Paulo I 2024 I



DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)

S237i

Santos, Luis Alberto Loureiro dos -
Introdução aos Materiais Cerâmicos: Sinterização e
Propriedades / Luis Alberto Loureiro dos Santos, Vânia
Caldas de Sousa. – São Paulo: Pimenta Cultural, 2024.

Coleção Introdução aos Materiais Cerâmicos. Volume 3

Livro em PDF

ISBN 978-85-7221-232-8

DOI 10.31560/pimentacultural/978-85-7221-232-8

1. Materiais Cerâmicos. 2. Processamento. Cerâmico
3. Estruturas Cerâmicas. 4. Propriedades Cerâmicas. I. Santos,
Luis Alberto Loureiro dos. II. Sousa, Vânia Caldas de. III. Título.

CDD: 666.4

Índice para catálogo sistemático:

I. Materiais Cerâmicos – Processos

Simone Sales - Bibliotecária - CRB ES-000814/0

Copyright © Pimenta Cultural, alguns direitos reservados.

Copyright do texto © 2024 o autor e a autora.

Copyright da edição © 2024 Pimenta Cultural.

Esta obra é licenciada por uma Licença Creative Commons:

Atribuição-NãoComercial-SemDerivações 4.0 Internacional - (CC BY-NC-ND 4.0).

Os termos desta licença estão disponíveis em:

[<https://creativecommons.org/licenses/>](https://creativecommons.org/licenses/).

Direitos para esta edição cedidos à Pimenta Cultural.

O conteúdo publicado não representa a posição oficial da Pimenta Cultural.

Direção editorial	Patricia Biegging Raul Inácio Busarello
Editora executiva	Patricia Biegging
Coordenadora editorial	Landressa Rita Schiefelbein
Assistente editorial	Júlia Marra Torres
Estagiária editorial	Ana Flávia Pivisan Kobata
Diretor de criação	Raul Inácio Busarello
Assistente de arte	Naiara Von Groll
Editoração eletrônica	Andressa Karina Voltolini Milena Pereira Mota
Estagiárias em editoração	Raquel de Paula Miranda Stela Tiemi Hashimoto Kanada
Imagens da capa	arinahabich - Freepik.com
Tipografias	Acumin, Alternate Gothic, Elizeth
Revisão	Larissa Barbosa
Autores	Luis Alberto Loureiro dos Santos Vânia Caldas de Sousa

PIMENTA CULTURAL

São Paulo • SP

+55 (11) 96766 2200

livro@pimentacultural.com

www.pimentacultural.com



2 0 2 4

CONSELHO EDITORIAL CIENTÍFICO

Doutores e Doutoradas

Adilson Cristiano Habowski
Universidade La Salle, Brasil

Adriana Flávia Neu
Universidade Federal de Santa Maria, Brasil

Adriana Regina Vettorazzi Schmitt
Instituto Federal de Santa Catarina, Brasil

Aguimario Pimentel Silva
Instituto Federal de Alagoas, Brasil

Alaim Passos Bispo
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil

Alaim Souza Neto
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Alessandra Knoll
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Alessandra Regina Müller Germani
Universidade Federal de Santa Maria, Brasil

Aline Corso
Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Brasil

Aline Wendpap Nunes de Siqueira
Universidade Federal de Mato Grosso, Brasil

Ana Rosangela Colares Lavand
Universidade Federal do Pará, Brasil

André Gobbo
Universidade Federal da Paraíba, Brasil

Andressa Wiebusch
Universidade Federal de Santa Maria, Brasil

Andreza Regina Lopes da Silva
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Angela Maria Farah
Universidade de São Paulo, Brasil

Anísio Batista Pereira
Universidade do Estado do Amapá, Brasil

Antonio Edson Alves da Silva
Universidade Estadual do Ceará, Brasil

Antonio Henrique Coutelo de Moraes
Universidade Federal de Rondonópolis, Brasil

Arthur Vianna Ferreira
Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

Ary Albuquerque Cavalcanti Junior
Universidade Federal de Mato Grosso, Brasil

Asterlindo Bandeira de Oliveira Júnior
Universidade Federal da Bahia, Brasil

Bárbara Amaral da Silva
Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil

Bernadette Beber
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Bruna Carolina de Lima Siqueira dos Santos
Universidade do Vale do Itajaí, Brasil

Bruno Rafael Silva Nogueira Barbosa
Universidade Federal da Paraíba, Brasil

Caio Cesar Portella Santos
Instituto Municipal de Ensino Superior de São Manuel, Brasil

Carla Wanessa do Amaral Caffagni
Universidade de São Paulo, Brasil

Carlos Adriano Martins
Universidade Cruzeiro do Sul, Brasil

Carlos Jordan Lapa Alves
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Brasil

Caroline Chioquetta Lorenset
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Cássio Michel dos Santos Camargo
Universidade Federal do Rio Grande do Sul-Faced, Brasil

Christiano Martino Otero Avila
Universidade Federal de Pelotas, Brasil

Cláudia Samuel Kessler
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

Cristiana Barcelos da Silva
Universidade do Estado de Minas Gerais, Brasil

Cristiane Silva Fontes
Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil

Daniela Susana Segre Guertzenstein
Universidade de São Paulo, Brasil

Daniele Cristine Rodrigues
Universidade de São Paulo, Brasil

Dayse Centurion da Silva
Universidade Anhanguera, Brasil

Dayse Sampaio Lopes Borges
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Brasil

Diego Pizarro
Instituto Federal de Brasília, Brasil

Dorama de Miranda Carvalho
Escola Superior de Propaganda e Marketing, Brasil

Edson da Silva
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Brasil

Elena Maria Mallmann
Universidade Federal de Santa Maria, Brasil

Eleonora das Neves Simões
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

Eliane Silva Souza
Universidade do Estado da Bahia, Brasil

Elvira Rodrigues de Santana
Universidade Federal da Bahia, Brasil

Éverly Pegoraro
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil

Fábio Santos de Andrade
Universidade Federal de Mato Grosso, Brasil

Fabrcia Lopes Pinheiro
Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

Felipe Henrique Monteiro Oliveira
Universidade Federal da Bahia, Brasil

Fernando Vieira da Cruz
Universidade Estadual de Campinas, Brasil

Gabriella Eldereti Machado
Universidade Federal de Santa Maria, Brasil

Germano Ehlert Pollnow
Universidade Federal de Pelotas, Brasil

Geymeesson Brito da Silva
Universidade Federal de Pernambuco, Brasil

Giovanna Ofretorio de Oliveira Martin Franchi
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Handerson Leylton Costa Damasceno
Universidade Federal da Bahia, Brasil

Hebert Elias Lobo Sosa
Universidad de Los Andes, Venezuela

Helciclever Barros da Silva Sales
*Instituto Nacional de Estudos
e Pesquisas Educacionais Anísio Teixeira, Brasil*

Helena Azevedo Paulo de Almeida
Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil

Hendy Barbosa Santos
Faculdade de Artes do Paraná, Brasil

Humberto Costa
Universidade Federal do Paraná, Brasil

Igor Alexandre Barcelos Graciano Borges
Universidade de Brasília, Brasil

Inara Antunes Vieira Willering
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Jaziel Vasconcelos Dorneles
Universidade de Coimbra, Portugal

Jean Carlos Gonçalves
Universidade Federal do Paraná, Brasil

Jocimara Rodrigues de Sousa
Universidade de São Paulo, Brasil

Joelson Alves Onofre
Universidade Estadual de Santa Cruz, Brasil

Jónata Ferreira de Moura
Universidade São Francisco, Brasil

Jorge Eschriqui Vieira Pinto
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Brasil

Jorge Luís de Oliveira Pinto Filho
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil

Juliana de Oliveira Vicentini
Universidade de São Paulo, Brasil

Julierme Sebastião Morais Souza
Universidade Federal de Uberlândia, Brasil

Junior César Ferreira de Castro
Universidade de Brasília, Brasil

Katia Bruginski Mulik
Universidade de São Paulo, Brasil

Laionel Vieira da Silva
Universidade Federal da Paraíba, Brasil

Leonardo Pinheiro Mozdzenski
Universidade Federal de Pernambuco, Brasil

Lucila Romano Tragtenberg
Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, Brasil

Lucimara Rett
Universidade Metodista de São Paulo, Brasil

Manoel Augusto Polastreli Barbosa
Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil

Marcelo Nicomedes dos Reis Silva Filho
Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil

Marcio Bernardino Sirino
Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

Marcos Pereira dos Santos
Universidad Internacional Iberoamericana del México, México

Marcos Uzel Pereira da Silva
Universidade Federal da Bahia, Brasil



Maria Aparecida da Silva Santandel
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil

Maria Cristina Giorgi
*Centro Federal de Educação Tecnológica
Celso Suckow da Fonseca, Brasil*

Maria Edith Maroca de Avelar
Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil

Marina Bezerra da Silva
Instituto Federal do Piauí, Brasil

Maurício José de Souza Neto
Universidade Federal da Bahia, Brasil

Michele Marcelo Silva Bortolai
Universidade de São Paulo, Brasil

Mônica Tavares Orsini
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil

Nara Oliveira Salles
Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

Neli Maria Mengalli
Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, Brasil

Patricia Biegging
Universidade de São Paulo, Brasil

Patricia Flavia Mota
Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

Raul Inácio Busarello
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Raymundo Carlos Machado Ferreira Filho
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

Roberta Rodrigues Ponciano
Universidade Federal de Uberlândia, Brasil

Robson Teles Gomes
Universidade Católica de Pernambuco, Brasil

Rodiney Marcelo Braga dos Santos
Universidade Federal de Roraima, Brasil

Rodrigo Amancio de Assis
Universidade Federal de Mato Grosso, Brasil

Rodrigo Sarruge Molina
Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil

Rogério Rauber
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Brasil

Rosane de Fatima Antunes Obregon
Universidade Federal do Maranhão, Brasil

Samuel André Pompeo
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Brasil

Sebastião Silva Soares
Universidade Federal do Tocantins, Brasil

Silmar José Spinardi Franchi
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Simone Alves de Carvalho
Universidade de São Paulo, Brasil

Simoni Urnau Bonfiglio
Universidade Federal da Paraíba, Brasil

Stela Maris Vaucher Farias
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

Tadeu João Ribeiro Baptista
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Taiane Aparecida Ribeiro Nepomoceno
Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil

Taíza da Silva Gama
Universidade de São Paulo, Brasil

Tania Micheline Miorando
Universidade Federal de Santa Maria, Brasil

Tarcísio Vanzin
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Tascieli Feltrin
Universidade Federal de Santa Maria, Brasil

Tayson Ribeiro Teles
Universidade Federal do Acre, Brasil

Thiago Barbosa Soares
Universidade Federal do Tocantins, Brasil

Thiago Camargo Iwamoto
Universidade Estadual de Goiás, Brasil

Thiago Medeiros Barros
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil

Tiago Mendes de Oliveira
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Brasil

Vanessa Elisabete Raue Rodrigues
Universidade Estadual de Ponta Grossa, Brasil

Vania Ribas Ulbricht
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Wellington Furtado Ramos
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil

Wellton da Silva de Fatima
Instituto Federal de Alagoas, Brasil

Yan Masetto Nicolai
Universidade Federal de São Carlos, Brasil

PARECERISTAS E REVISORES(AS) POR PARES

Avaliadores e avaliadoras Ad-Hoc

Alessandra Figueiró Thornton
Universidade Luterana do Brasil, Brasil

Alexandre João Appio
Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Brasil

Bianka de Abreu Severo
Universidade Federal de Santa Maria, Brasil

Carlos Eduardo Damian Leite
Universidade de São Paulo, Brasil

Catarina Prestes de Carvalho
Instituto Federal Sul-Rio-Grandense, Brasil

Elisiene Borges Leal
Universidade Federal do Piauí, Brasil

Elizabeth de Paula Pacheco
Universidade Federal de Uberlândia, Brasil

Elton Simomukay
Universidade Estadual de Ponta Grossa, Brasil

Francisco Geová Goveia Silva Júnior
Universidade Potiguar, Brasil

Indiamaris Pereira
Universidade do Vale do Itajaí, Brasil

Jacqueline de Castro Rimá
Universidade Federal da Paraíba, Brasil

Lucimar Romeu Fernandes
Instituto Politécnico de Bragança, Brasil

Marcos de Souza Machado
Universidade Federal da Bahia, Brasil

Michele de Oliveira Sampaio
Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil

Pedro Augusto Paula do Carmo
Universidade Paulista, Brasil

Samara Castro da Silva
Universidade de Caxias do Sul, Brasil

Thais Karina Souza do Nascimento
Instituto de Ciências das Artes, Brasil

Viviane Gil da Silva Oliveira
Universidade Federal do Amazonas, Brasil

Weyber Rodrigues de Souza
Pontifícia Universidade Católica de Goiás, Brasil

William Roslindo Paranhos
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Parecer e revisão por pares

Os textos que compõem esta obra foram submetidos para avaliação do Conselho Editorial da Pimenta Cultural, bem como revisados por pares, sendo indicados para a publicação.

SUMÁRIO

CAPÍTULO VIII

Propriedades Físicas.....	12
8.1 Massa específica (ME).....	13
8.2 Densidade relativa (ρ).....	14
8.3 Volume de um sólido.....	14
8.4 Determinação do volume aparente ou do volume total.....	15
8.5 Cálculo de densidade	18
8.6 Cálculo de porosidade.....	19
8.7 Retração	20
8.7.1 Retração linear de secagem (RLS).....	20
8.7.2 Retração linear de queima (RLQ).....	20
8.7.3 Retração linear total (RLT)	20
8.8 Umidade (U)	21
8.9 Perda ao fogo (PF)	21
8.10 Fator de contração linear (FC).....	21
8.11 Picnometria.....	22
8.11.1 Picnometria líquida.....	22
8.11.2 Picnometria a gás.....	24
8.12 Porosimetria de mercúrio	26
8.13 Área superficial específica (BET).....	28

CAPÍTULO IX

Propriedades Mecânicas de Materiais Cerâmicos30

9.1. Resistência mecânica de sólidos frágeis.....	31
9.1.1. Elasticidade	31
9.1.2. Ligação no estado sólido.....	33
9.1.3. Módulo elástico	35
9.1.4. Influência da porosidade.....	36
9.1.5. Resistência mecânica teórica	37
9.1.6. Mecânica da fratura.....	38
Teoria de Inglis.....	38
Teoria de Griffith.....	39
Teoria de Irwin	41
9.1.7 Fator de intensificação de tensões	42

CAPÍTULO X

Química de Superfície.....45

10.1 Energia de superfície.....	46
10.2 Pressão em superfícies curvas	49
10.3 Adsorção superficial	52
10.4 Ângulo de molhamento.....	53
10.5 Forças entre partículas devido ao molhamento	54
10.6 Aglomeração	55

CAPÍTULO XI

Sinterização em Estado Sólido56

11.1 Sinterização.....	57
------------------------	----

11.2 Força motriz da sinterização	58
11.3 Mecanismos de transporte de massa na sinterização	59
11.4 Estágio inicial	61
11.5 Estágio intermediário	61
11.6 Estágio final (1)	62
11.7 Estágio final (2).....	63
11.8 Sinterização em presença de fase líquida	64

CAPÍTULO XII

Propriedades Térmicas.....	66
12.1 Capacidade calorífica e calor específico.....	67
12.2 Expansão térmica	71
12.3 Condutividade térmica.....	75
12.3.1 Condutividade térmica por fônons.....	76
12.3.2 Condutividade térmica por fótons.....	78
12.4 Choque térmico	81

CAPÍTULO XIII

Propriedades Biológicas	86
13.1 Biomaterial	87
13.1.1 Aplicações dos biomateriais	88
13.1.2 Biocompatibilidade e biofuncionalidade	88
13.1.3 Classificação dos biomateriais.....	89

13.2 Biomateriais cerâmicos	91
13.2.1 Alumina	92
13.2.2 Zircônia	96
13.2.3 Hidroxiapatita.....	100
13.2.4 Vidros bioativos	109
13.2.5 Vitrocerâmicas	111
13.2.6 Carbono.....	114
13.2.7 Cerâmicas porosas.....	117
13.2.8 Cimentos de fosfato de cálcio.....	120

Referências Bibliográficas.....	122
--	------------

Sobre o autor e a autora.....	124
--------------------------------------	------------

VIII

**PROPIEDADES
FÍSICAS**

O presente capítulo pretende discutir as propriedades físicas de materiais cerâmicos, como a massa específica, a densidade, a porosidade e a área superficial específica. Veremos que temos vários métodos para medir essas propriedades, e que dependerá de que tipo de valores pretendemos medir.

8.1 MASSA ESPECÍFICA (ME)

A massa específica muitas vezes é confundida com a densidade do material e, mesmo em inglês, o nome *density*, que descreve massa específica (ou densidade absoluta), auxilia nesta confusão. É dada pela relação entre a massa do material e o volume ocupado por esse material:

$$ME = M/V \quad [m]/[l^3]$$

A massa específica é muito utilizada para o controle de queima e sinterização de materiais cerâmicos, uma vez que ela está diretamente ligada à porosidade do material; e essa, à resistência mecânica.

Para efeito de exemplificação, deve-se notar que os materiais cerâmicos, após a compactação e durante o processamento, possuem aproximadamente 40 a 50% de poros. Isso ocorre porque os materiais cerâmicos não se deformam plasticamente durante a obtenção do compacto a verde, mesmo sob prensagem a elevadas pressões. Essa característica é devido ao caráter iônico-covalente das ligações neste tipo de material, com ligações tipicamente direcionais, o que impede o processo de deformação plástica. Já o corpo sinterizado tipicamente possui de 1 a 5% de porosidade, permitindo a obtenção das propriedades desejadas do material cerâmico. Ou seja, para a obtenção das propriedades do material, deve-se acompanhar o processo de queima e sinterização, sendo o método mais utilizado a determinação da massa específica.

8.2 DENSIDADE RELATIVA (P)

Em cerâmica, a palavra densidade é confundida e utilizada incorretamente como sinônimo de massa específica. A densidade, ou densidade relativa, é a relação entre a massa específica da substância e a massa específica da água a 4 °C e 1 atm. Ou seja, é um número adimensional, ao contrário da massa específica.

$$\rho = ME_{\text{substância}} / ME_{\text{H}_2\text{O}} = ME_{\text{substância}} / 1,0000 \text{ (em g/cm}^3\text{)}$$

8.3 VOLUME DE UM SÓLIDO

Apesar de parecer um conceito simples, o volume de um sólido apresenta diversas definições, dificultando o seu cálculo, principalmente para sólidos irregulares porosos.

No caso de sólidos regulares, as medidas de suas dimensões permitem o cálculo do volume.

Para sólidos irregulares sem porosidade, normalmente, utiliza-se o valor de líquido deslocado para o cálculo de seu volume.

$$V_{\text{sólido}} = V_{\text{líquido deslocado}} = M_{\text{líquido deslocado}} / ME_{\text{líquido deslocado}}$$

Para sólidos irregulares porosos, temos que definir que tipo de volume estamos calculando. Para isso, precisamos de algumas definições a partir do material e do tipo de poro, como descrito abaixo na figura 8.1.

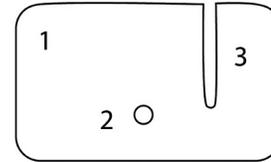


Figura 8.1 - Materiais sólidos complexos e porosos:
1. material sólido; 2. poro fechado; 3. poro aberto

Para esses materiais, podemos ter uma série de tipos de volumes, a saber:

V_R = volume real, ou volume da parte sólida;

V_{PA} = volume de poros abertos;

V_{PF} = volume de poros fechados;

V_T ou V_B = volume total ou volume "bulk" = $V_R + V_{PA} + V_{PF}$;

V_{AP} = volume aparente = $V_R + V_{PF}$;

$V_{AP} = V_T - V_{PA}$;

V_p = volume de poros = $V_{PA} + V_{PF}$.

8.4 DETERMINAÇÃO DO VOLUME APARENTE OU DO VOLUME TOTAL

O método mais utilizado para a determinação do volume aparente ou do volume total de um material sólido é dado pelo método de Arquimedes.

O método de Arquimedes se baseia no princípio de que um líquido age sobre um sólido nele imerso com uma força vertical de

baixo para cima (o empuxo, E) com intensidade igual ao peso (P) do volume deslocado de líquido (figura 8.2). A densidade relativa (massa específica) será dada pela massa do sólido dividida pela massa do volume líquido deslocado.

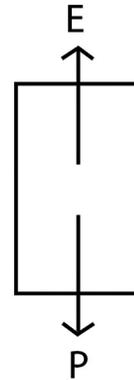


Figura 8.2 - Equilíbrio de forças em um sólido imerso em um líquido

Do equilíbrio da figura 8.2, temos:

$$P - E = m_i * g (m_i = \text{massa imersa})$$

$$P = m_s * g (m_s = \text{massa seca})$$

$$E = \rho_L * V_L * g (\rho_L: \text{densidade absoluta do líquido};$$

$$V_L: \text{volume de líquido deslocado})$$

$$m_s * g - \rho_L * V_L * g = m_i * g$$

$$V_L = (m_s - m_i) / \rho_L = V_{AP} (V_{AP}: \text{volume aparente})$$

Os valores de m_s e m_i são medidos utilizando uma balança, colocando diretamente as amostras sobre o prato da balança no caso de m_s , ou medindo o valor da massa imersa por meio de um sistema que possibilita essa medida (Figura 8.3).

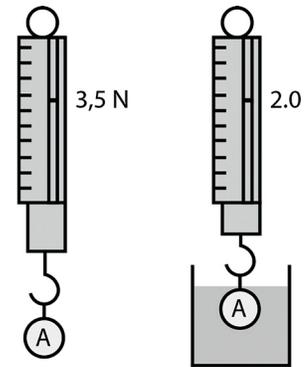


Figura 8.3 – Esquema para a determinação de massa imersa (m_i) de um sólido

O volume aparente é dado pela relação:

$$V_{AP} = V_R + V_{PF} = V_T - V_{PA}$$

Se o sólido contiver poros abertos, podemos calcular o volume destes poros através da relação:

$$V_{PA} = (m_u - m_s) / \rho_L$$

onde m_u é a massa do sólido úmido, com todos os poros abertos saturados com líquido.

Então, podemos calcular o volume total (V_T) da relação:

$$V_T = V_{AP} + V_{PA}$$

Abrindo os termos em suas componentes de massa e densidade, teremos:

$$V_T = (m_s - m_i) / \rho_L + (m_u - m_s) / \rho_L$$

Rearranjando, teremos:

$$V_T = (m_u - m_i) / \rho_L$$

8.5 CÁLCULO DE DENSIDADE

A partir do cálculo do volume aparente e volume total, podemos calcular outras grandezas:

Densidade absoluta aparente ou simplesmente **densidade aparente** (ρ_{AP}):

$$\rho_{AP} = m_s / V_{AP} = m_s / [(m_s - m_i) / \rho_L]$$

$$\rho_{AP} = (m_s * \rho_L) / (m_s - m_i)$$

Densidade absoluta total, ou simplesmente **densidade total**, ou densidade bulk (r_T):

$$r_T = m_s / V_T$$

$$r_T = m_s / [(m_u - m_i) / \rho_L]$$

$$r_T = m_s * \rho_L / [(m_u - m_i)]$$

Outro valor de densidade utilizado é a densidade absoluta real do material, ou simplesmente **densidade real** (r_R):

$$r_R = m_s * V_R \quad (V_R: \text{volume real, volume sem poros})$$

No entanto, o valor de volume real (V_R) somente pode ser calculado por picnometria (líquida ou de gás), que será explicado mais à frente no texto.

E, por fim, pode-se ainda calcular a densidade absoluta teórica, ou simplesmente densidade teórica (r_T), que é determinada através do cálculo do parâmetro de rede da célula unitária do material cristalino, utilizando difração de raios X.

8.6 CÁLCULO DE POROSIDADE

A partir dos dados obtidos pelo método de Arquimedes, podemos calcular diversos valores de porosidade, conforme descritos abaixo.

Porosidade Aparente (P_{AP}) é a razão entre o volume de poros abertos e o volume total da amostra, sendo dada por:

$$P_{AP} = V_{PA} / V_T * 100 (\%)$$

Substituindo, teremos:

$$P_{AP} = [(m_u - m_s) / \rho_L] / [(m_u - m_i) / \rho_L] * 100 (\%)$$

$$P_{AP} = [(m_u - m_s)] / [(m_u - m_i)] * 100 (\%)$$

Porosidade Total (P_T) é a razão entre o volume total de poros (abertos e fechados (P_{fech})) e o volume total da amostra, sendo dada por:

$$P_T = P_{AP} + P_{fech} / V_T (\%)$$

O volume de poros fechados somente poderá ser calculado se tivermos a densidade absoluta do material sem poros, que é calculada por picnometria e dada pela relação:

$$P_{fech} = P_T - P_{AP} (\%)$$

e

$$P_T = (1 - \rho_{AP} / r_R) * 100 (\%)$$

A **Absorção de Água** (AA) é a quantidade de água que a amostra absorve em seus poros abertos e dada por:

$$AA = (m_u - m_s) / m_s * 100 (\%)$$

Além do cálculo de porosidade e absorção de água, utiliza-se comumente outros valores para o acompanhamento do processo cerâmico, além de fornecerem informações para o projeto de moldes para a confecção de produtos.

8.7 RETRAÇÃO

8.7.1 RETRAÇÃO LINEAR DE SECAGEM (RLS)

$$RLS = (L_u - L_s) / L_s * 100 (\%)$$

sendo:

L_u o comprimento linear a úmido e

L_s o comprimento linear a seco.

8.7.2 RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA (RLQ)

$$RLQ = (L_s - L_q) / L_q * 100 (\%)$$

sendo:

L_s o comprimento linear a seco e

L_q o comprimento linear após queima.

8.7.3 RETRAÇÃO LINEAR TOTAL (RLT)

$$RLT = RLS + RLQ$$

8.8 UMIDADE (U)

Nesse caso, podemos ter a umidade medida em base seca (U_s) ou base úmida (U_u). Na verdade, uma não é mais correta do que a outra, tratando-se apenas de uma opção preferencial. Mas é importante que quem estiver lendo os dados medidos de umidade saiba como ela foi calculada.

$$U_s = (m_u - m_s) / m_s * 100 (\%)$$

$$U_u = (m_u - m_s) / m_u * 100 (\%)$$

onde:

m_s : massa do corpo seco;

m_u : massa do corpo a úmido.

8.9 PERDA AO FOGO (PF)

$$PF = (m_s - m_q) / m_q * 100 (\%)$$

onde:

m_s : massa do corpo seco;

m_q : massa do corpo após queima.

8.10 FATOR DE CONTRAÇÃO LINEAR (FC)

$$FC = L_s / L_q$$

onde:

L_s : dimensão linear do corpo seco;

L_q : dimensão linear do corpo queimado.

8.11 PICNOMETRIA

Apesar de termos apresentado o método de Arquimedes para medida de densidade, esse método não nos permite avaliar a densidade real do material, somente a densidade aparente, que considera os poros fechados no material. Para a determinação da densidade real, temos de utilizar outras metodologias, que serão apresentadas abaixo (picnometria líquida e picnometria a gás).

A picnometria também utiliza o princípio de Arquimedes, mas esse nome é usado somente para as medidas que envolvem o valor de massa imersa do material. No entanto, na picnometria, mede-se o volume real de materiais sólidos. O nome em grego PIKNOS significa volume e, portanto, picnometria seria a medida de volume, no caso volume real.

Além disso, o método de picnometria necessariamente tem de utilizar o material sólido em pó. Isso é necessário para que possamos transformar toda a porosidade fechada em porosidade aberta, através da pulverização do material. Quanto mais fino o pó obtido, maior a precisão do método.

8.11.1 PICNOMETRIA LÍQUIDA

A medida de volume real de partículas por picnometria líquida é feita utilizando os valores de medidas de diferentes massas de picnômetro (recipiente de vidro que permite manter, com precisão, o volume no seu interior). Os valores medidos do picnômetro são:

1. picnômetro vazio (m_0)
2. picnômetro + partículas (m_1)
3. picnômetro + partículas + líquido (m_2)
4. picnômetro + líquido (m_3)

Os valores medidos são representados esquematicamente na Figura 8.4.

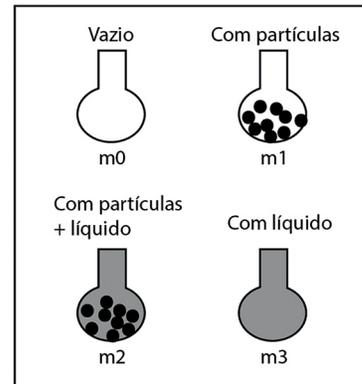


Figura 8.4 - Valores de massa medidos no ensaio de picnometria líquida (Reed, 1995)

$m_1 - m_0$ é a massa de partículas e

$(m_3 - m_0) - (m_2 - m_1)$ é a massa de líquido que ocupa as partículas.

O valor da massa de líquido que ocupa as partículas pode ser melhor observada se nos atentarmos aos valores da fórmula e os correlacionarmos com a Figura 8.4. O valor $(m_3 - m_0)$ é a massa total de líquido. O valor $(m_2 - m_1)$ é a massa de líquido menos a massa de partículas. Subtraindo agora a massa de líquido menos a massa de partículas da massa total de líquido, obtemos a quantidade de líquido que preencheria o espaço ocupado pelas partículas. Com esse valor e o valor da densidade do líquido, podemos calcular o volume real de partículas e, assim, calcular a densidade real do material utilizando a expressão:

$$\rho = \frac{(m_1 - m_0)}{(m_3 - m_0) - (m_2 - m_1)} * \rho_L$$

onde:

ρ : densidade real do material;

ρ_L : densidade do líquido.

8.11.2 PICNOMETRIA A GÁS

A medida de volume real por picnometria a gás baseia-se na diferença de pressão de uma quantidade de hélio sob pressão a partir de um volume de referência para uma célula contendo o material a ser analisado. A lei dos gases ideais, $PV = nRT$, mostra-nos que se tivermos uma variação de volume, devemos ter uma variação de pressão. Assim, poderemos calcular o volume real do material. No entanto, assim como na picnometria líquida, deveremos ter o material pulverizado, e quanto menores as partículas do pó, maior a precisão do método.

Para a célula contendo a amostra, teremos:

$$P_a \cdot (V_C - V_M) = n_a \cdot R \cdot T_a$$

onde:

P_a : pressão ambiente;

V_C : volume da célula;

V_M : volume de material;

n_a : moles de He;

T_a : temperatura ambiente;

R: constante dos gases.

E para a célula de referência, que não contém amostra, teremos:

$$P_1 = 17 \text{ psi}$$

$$P_1 \cdot V_R = n_1 \cdot R \cdot T_a$$

onde:

V_R : volume da célula de referência;

n_1 : moles de He para pressão P_1 .

Conectando a célula de amostra com a célula de referência, teremos uma pressão P_2 dada por:

$$P_2 = P_1 + P_a$$

$$P_2(V_C - V_M + V_R) = n_a \cdot R \cdot T_a + n_1 \cdot R \cdot T_a$$

$$P_2(V_C - V_M + V_R) = P_a \cdot (V_C - V_M) + P_1 \cdot V_R$$

$$P_2(V_C - V_M) + P_2 \cdot V_R = P_a \cdot (V_C - V_M) + P_1 \cdot V_R$$

$$P_2(V_C - V_M) + (P_2 - P_1) \cdot V_R = P_a \cdot (V_C - V_M)$$

$$(V_C - V_M) \cdot (P_2 - P_a) = (P_1 - P_2) \cdot V_R$$

$$V_C - V_M = [(P_1 - P_2) / (P_2 - P_a)] \cdot V_R$$

$$V_M = V_C - V_R \cdot [(P_1 - P_2) / (P_2 - P_a)] \quad (P_a = 0 \text{ (ambiente)})$$

$$V_M = V_C - V_R \cdot [(P_1 / P_2) - (P_2 / P_2)]$$

e finalmente:

$$V_M = (V_C - V_R) \cdot \left[\left(\frac{P_1}{P_2} \right) - 1 \right]$$

Portanto, a partir da variação de pressão, podemos calcular o volume de material contido no porta amostra, uma vez que V_C e V_R são constantes no equipamento.

Neste ensaio, a pressão ambiente é considerada como sendo zero e P_1 e P_2 são dados pelo equipamento, que realiza o ensaio automaticamente. Basta pesar a amostra e inserir esse dado no equipamento e esse fornecerá diretamente a densidade real do material. A utilização do gás hélio deve-se ao pequeno diâmetro dos átomos que permitem penetrar em fendas e poros extremamente pequenos e devido também ao comportamento praticamente como gás ideal do hélio. No entanto, o ensaio de picnometria de gás está sujeito a erros, como a presença de impurezas na superfície ou nos poros do material, a presença de voláteis (a amostra deve estar bem seca) e o fato de que o hélio não é um gás ideal, mas sim real.

8.12 POROSIMETRIA DE MERCÚRIO

A porosimetria de mercúrio é uma técnica de análise de poros que permite a determinação da distribuição de tamanhos de poros de materiais. Ela baseia-se no princípio de que o mercúrio possui um elevado ângulo de molhamento, o que impossibilita a sua penetração em poros de diâmetros consideravelmente grandes (menores que 200 micrometros e maiores que 2 nanômetros). Dessa forma, para que ele possa penetrar um poro, o mercúrio necessita que seja aplicada uma pressão. Essa pressão será tanto maior quanto menor o diâmetro do poro, seguindo a fórmula:

$$R = (-2 \cdot \gamma \cdot \cos\theta) \cdot P^{-1}$$

onde:

R = raio cilíndrico equivalente do poro;

γ = tensão superficial do mercúrio: 474 mN/m;

θ = ângulo de contato entre Hg e o material (~130° - 140°);

P = pressão aplicada.

Os dados de saída do ensaio são a pressão aplicada e o volume de mercúrio intrudido nos poros (Pressão versus Volume, Figura 8.5). Este último é medido pela diminuição da quantidade de mercúrio no porta amostra, utilizando-se de um porta amostra com um tubo capilar, o que permite precisão na medida do volume intrudido (Figura 8.6).

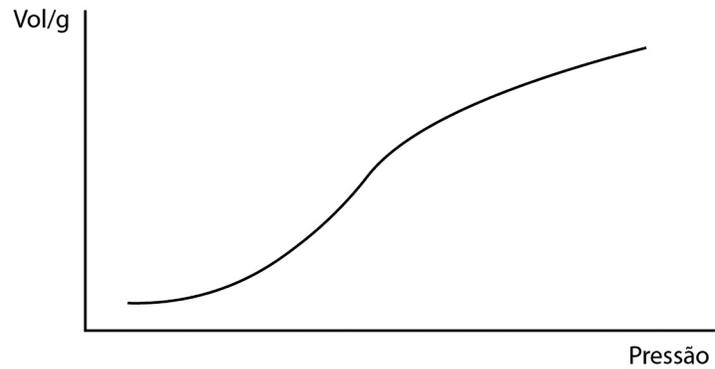


Figura 8.5 – Dados de saída do ensaio de porosimetria de mercúrio (Reed, 1995)

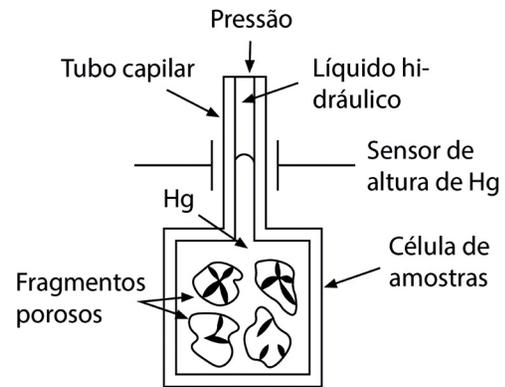


Figura 8.6 – Desenho esquemático da técnica de porosimetria de mercúrio (Reed, 1995)

Como a pressão pode ser transformada em diâmetro esférico equivalente e o volume pode ser transformado em porcentagem do volume total intrudido (na máxima pressão que permita intrusão), teremos um gráfico de dados calculados como sendo Diâmetro de Poros versus % de Intrusão, e que apresenta a distribuição de tamanhos de poros.

8.13 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET)

A medida de área superficial específica baseia-se no princípio da adsorção de uma monocamada de gás sobre a superfície das partículas. Se soubermos a massa de partículas e a quantidade de gás adsorvido, podemos calcular a área que os átomos do gás recobrem e, assim, calcular a área superficial por grama de material (área superficial específica). Para uma mesma massa de material, quanto menor a partícula, maior será a área superficial (Figura 8.7).

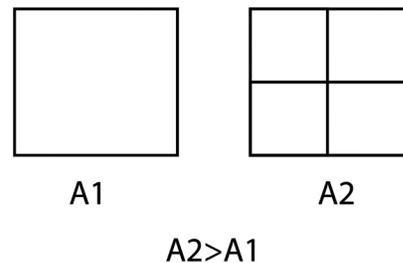


Figura 8.7 - Aumento de área superficial para uma mesma massa de material e diferentes tamanhos

O equipamento mais utilizado para efetuar esse tipo de medidas é o BET (Brunauer, Emmett, Teller), que realiza um ciclo de dessorção e adsorção. Primeiramente, pesa-se a quantidade da amostra seca do material a ser analisado e essa é inserida no equipamento. O equipamento aquece a amostra para que haja a dessorção de qualquer gás ou umidade na superfície das partículas ou nas fendas e porosidades da amostra. Após essa dessorção, passa-se um gás nitrogênio pela amostra, ocorrendo a adsorção do gás. Então, repete-se o ciclo de dessorção por aquecimento e, utilizando

um sensor de gás, mede-se o gás nitrogênio desorvido. Com o valor de massa da amostra e a quantidade de gás desorvido, é possível calcular a área superficial específica do pó analisado.

Presume-se nesse ensaio que as moléculas do gás são esféricas e indeformáveis e que a adsorção ocorrerá sobre toda a superfície e em monocamada, o que obviamente não é o que ocorre na realidade. Podemos ter áreas das partículas em que não ocorra adsorção e áreas onde poderemos ter mais de uma camada, dependendo da reatividade do pó.

Na realidade, o método BET não mede a área superficial específica, mas nos dá um índice de reatividade da superfície das partículas. Assim, partículas de mesmo material e mesma área superficial podem ter diferentes valores medidos por BET, dependendo da reatividade da superfície do material.

The background features a dark purple and blue color palette. A prominent pattern of black-outlined hexagons is overlaid on a faint grid. In the upper right, there are technical drawings of a ruler with markings and numbers (1, 2, 3, 4, 16, 17, 18) and a pair of calipers. The overall aesthetic is technical and scientific.

IX

**PROPRIEDADES
MECÂNICAS
DE MATERIAIS
CERÂMICOS**

9.1. RESISTÊNCIA MECÂNICA DE SÓLIDOS FRÁGEIS

Os principais tipos de ligações químicas que podem ser encontradas são: metálicas, iônicas e covalentes (primárias), e a ligação Van der Waals (secundária), como mostrado na Figura 9.1. Nos materiais cerâmicos, devido ao tipo de ligação química, direcional e forte (iônico-covalente), o principal mecanismo de falha destes materiais é a fratura frágil, pois não existem mecanismos de deformação à temperatura ambiente, como no caso dos metais.

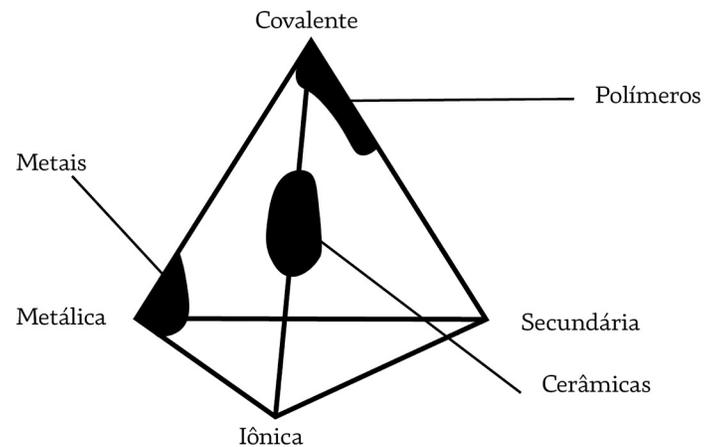


Figura 9.1 - Tipos de ligações e classificação dos materiais (Adaptado de Shackelford, 2008)

9.1.1. ELASTICIDADE

Materiais cerâmicos sofrem ruptura de maneira frágil com pouca ou sem deformação plástica, típica dos materiais frágeis, sem ductilidade. A área sob a curva tensão versus deformação é a ductilidade do material, como mostra a Figura 9.2.

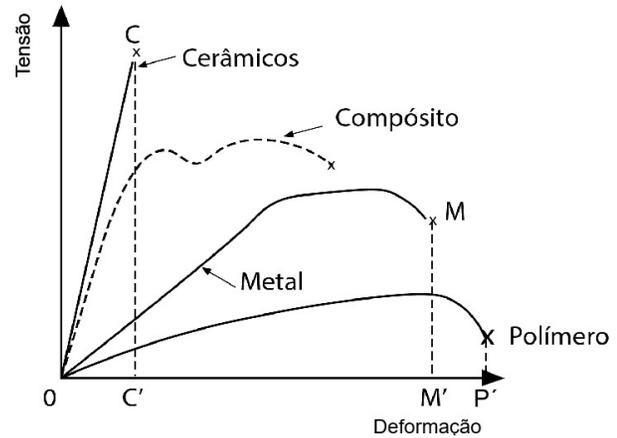


Figura 9.2 - Curva tensão deformação típica dos diferentes tipos de materiais

Até o limite de deformação elástica, antes de ocorrer deformação plástica, o material segue a lei de Hooke, dada por:

$$\sigma = E \cdot \epsilon$$

onde:

- σ : tensão;
- E : módulo de elasticidade;
- ϵ : deformação.

Da mesma forma

$$\tau = G \cdot \gamma'$$

onde:

- τ : tensão de cisalhamento;
- G : módulo de cisalhamento ou de rigidez;
- γ' : deformação de cisalhamento.

Quando uma amostra é tensionada, há um decréscimo proporcional na espessura. A razão entre a variação na espessura e no comprimento é chamada de razão de Poisson, ou ainda, módulo de Poisson:

$$\mu = \frac{\Delta d / d}{\Delta l / l}$$

- para fluxo viscoso e fluência $\mu = 0,5$;
- para deformação elástica $0,2 < \mu < 0,3$.

Para corpos isotrópicos, a relação entre o módulo de elasticidade e o módulo de cisalhamento é dada por:

$$E = 2G(1 + \mu)$$

9.1.2. LIGAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

O tipo de ligação nos materiais cerâmicos, que é iônico covalente e forte, explica o formato do poço de potencial (Figura 9.3) e a refratariedade destes materiais.

O poço de potencial nos materiais cerâmicos é estreito e profundo. Ele explica uma série de propriedades dos materiais cerâmicos, como o ponto de fusão, o módulo elástico e a expansão térmica. A força entre os átomos de um sólido é a derivada primeira da curva de potencial com relação à distância. A força é zero no ponto de equilíbrio a_0 e aumenta quando a distância é aumentada, chegando a um máximo. Para separar dois átomos, a força no máximo da curva, σ_{th} , deve ser ultrapassada (Figura 9.4). A descrição da curva tensão-deformação como uma curva senoidal é utilizada para o cálculo da resistência mecânica teórica de materiais cerâmicos, sendo dada pela expressão:

$$\sigma = \sigma_{th} \sin(2\pi x / \lambda)$$

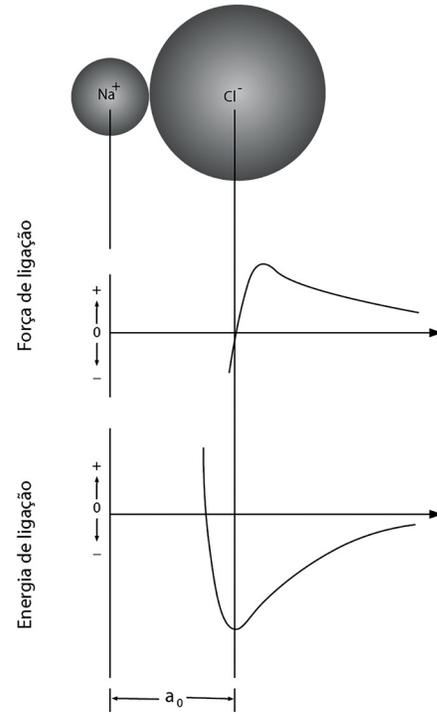


Figura 9.3 - Força de ligação e potencial de ligação de materiais cristalinos (Adaptado de Shackelford, 2008)

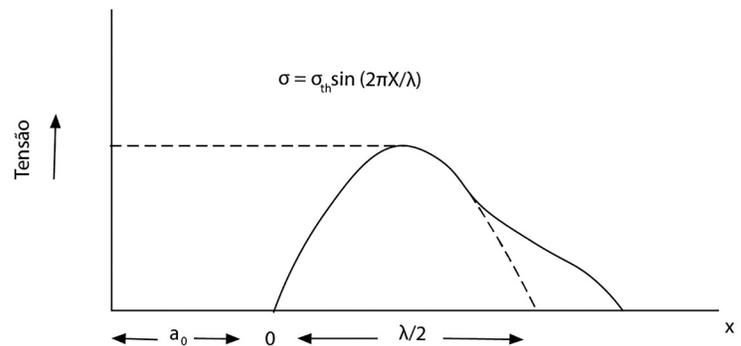


Figura 9.4 - Modelo utilizado para o cálculo da resistência mecânica teórica de materiais cerâmicos (Chiang *et al.*, 1996)

9.1.3. MÓDULO ELÁSTICO

O módulo elástico, ou módulo de Young, pode ser deduzido do potencial de ligação, sendo a derivada 2ª da curva de potencial com relação à distância r . A Figura 9.5 mostra a relação entre o potencial de ligação e a distância interiônica.

$$E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon}; d\sigma = \frac{dF}{r_0^2}; F = \frac{dU(r)}{dr}$$

Temos então:

$$E = \frac{1}{r_0} \cdot \frac{dF}{dr} = \frac{1}{r_0} \cdot \frac{d^2U(r)}{dr^2} \Big|_{r=r_0}$$

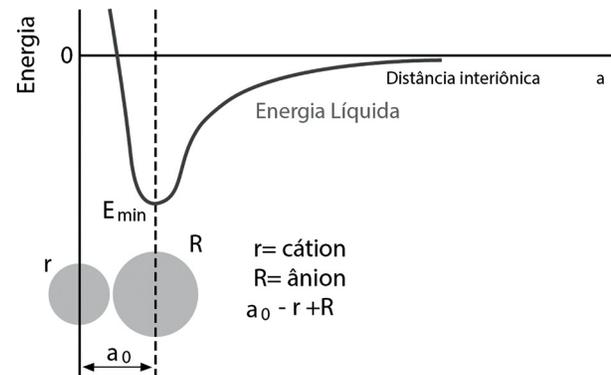


Figura 9.5 – Curva de potencial em função da distância entre íons

Algumas propriedades podem ser quantificadas em função da curva de potencial mostrada acima. Quanto mais acentuada for a curvatura do potencial, maior será a energia elástica entre os átomos. Da mesma forma, materiais com poço de potencial estreito e profundo devem ter propriedades, como: alta refratariedade, alta energia superficial, resistência mecânica elevada e alto módulo elástico. A Tabela 9.1 mostra alguns valores de módulo elástico para materiais cerâmicos.

Tabela 9.1 – Valores típicos de módulo elástico para alguns materiais cerâmicos

Cerâmica	E (Gpa)
Porcelana	69
Tijolo refratário	97
Alumina sinterizada	370
Magnésia sinterizada	210
Tijolo de Magnésia	170
Zircônia estabilizada	150
Carbeto de silício	470
Vidro de quartzo	72
Vidro borossilicato	69

O módulo elástico sofre influência moderada com a variação da temperatura, pois ele é função da curvatura da curva de potencial, que não se modifica com a variação de temperatura.

9.1.4. INFLUÊNCIA DA POROSIDADE

O módulo elástico sofre forte influência da porosidade. Diversos modelos têm proposto explicação teórica para relacionar esses dois fatores. Spriggs sugere uma expressão simples, que resulta do princípio da carga remanescente na seção transversal da matriz elástica e a distância mínima entre poros.

$$\frac{E}{E_0} = e^{(-b \cdot P)}$$

onde: E_0 = módulo de Young em porosidade zero;

P = porosidade;

b = constante (para muitos materiais, $b \sim 4$).

Além dessa expressão, existem diversas outras de diferentes autores.

$$\text{Balshin: } \sigma = \sigma_0 (1 - p)^n$$

onde: σ_0 = resist. mec. a porosidade nula;

p = porosidade;

m = constante empírica.

$$\text{Ryshkiewitch: } \sigma = \sigma_0 \cdot e^{-b \cdot p}$$

onde: b = constante empírica.

$$\text{Schiller: } \sigma = q \cdot \ln \left(\frac{p_{CR}}{p} \right)$$

onde: q = constante empírica;

p_{CR} = constante cinética.

9.1.5. RESISTÊNCIA MECÂNICA TEÓRICA

A Resistência Mecânica Teórica pode ser definida como a tensão requerida para separar um corpo de prova em duas partes. Todas as ligações do reticulado, atuantes no plano de fratura, são quebradas ao mesmo tempo. Desse modo, a tensão aplicada deve encontrar a tensão máxima. A curva que aproxima a função é vista na Figura 9.4.

Na fratura, existe um equilíbrio entre forças. De um lado, o trabalho mecânico necessário para separar a amostra (área sobre a curva) e do outro, a energia que deve ser consumida para criar duas novas superfícies. Desse modo, podemos chegar a uma expressão para a tensão máxima teórica em função da energia superficial, dada pela fórmula:

$$\sigma_{th} = \frac{2\pi\gamma}{\lambda}$$

Se considerarmos a primeira parte da curva próxima à distância de equilíbrio a_0 , a relação entre força e deslocamento pode ser aproximada como linear e, dessa forma, segue a Lei de Hooke. Com algumas considerações, consegue-se obter uma expressão para tensão máxima teórica em função da energia superficial e o parâmetro a_0 .

$$\sigma_{th} = \left(\frac{E \cdot \gamma}{a_0} \right)^{1/2}$$

Os valores de resistência mecânica teórica obtidos através dessa forma são muito maiores que os valores reais de resistência mecânica. O item seguinte tentará explicar o motivo dessa discrepância.

9.1.6. MECÂNICA DA FRATURA

Para tentar explicar a diferença entre os valores de resistência mecânica teórica e os obtidos na prática, diversos autores propuseram teorias. As mais conhecidas e difundidas foram as teorias de Inglis (1913), Griffith (1920) e Irwin (1956).

Teoria de Inglis

Inglis quantificou os efeitos da concentração de tensão ao analisar entalhes elípticos em placas planas. Nesta análise, Inglis obteve uma expressão que determina a tensão na extremidade do maior eixo da elipse. A Figura 9.6 mostra a representação esquemática do ensaio de Inglis e o gráfico de tensão obtido.

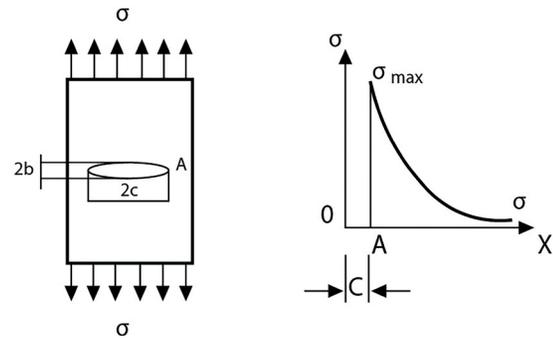


Figura 9.6 - Representação esquemática do ensaio de Inglis e do gráfico de tensão obtido (Chiang et al., 1996)

A tensão na extremidade do maior eixo da elipse é dada pela equação abaixo.

$$\sigma_y = \sigma \left[1 + 2 \left(\frac{c}{\rho} \right)^{1/2} \right]$$

$$\rho = b^2 / c$$

Teoria de Griffith

Para Griffith, da mesma forma que para Inglis, as falhas no material atuam como concentradores de tensão. Além disso, a fratura frágil não ocorre pela separação simultânea de todas as ligações, mas sim pela iniciação e propagação de uma falha. A trinca, portanto, propaga-se quando a diminuição da energia elástica armazenada associada com a sua extensão excede o aumento da energia superficial criada.

$$U > 2g$$

Tomando o exemplo de uma trinca elíptica de eixo maior $2c$ em uma placa fina de espessura l sobre uma tensão biaxial σ , a energia U é a soma da energia deformacional (elástica) e da energia superficial, conforme mostrado abaixo.

$$U = -\frac{\pi c^2 \sigma^2 l}{E} + 4\gamma c l$$

A energia superficial (U_s) aumenta com " c "; enquanto a energia elástica (U_E) diminui com " c^2 ", como pode ser observado na Figura 9.7.

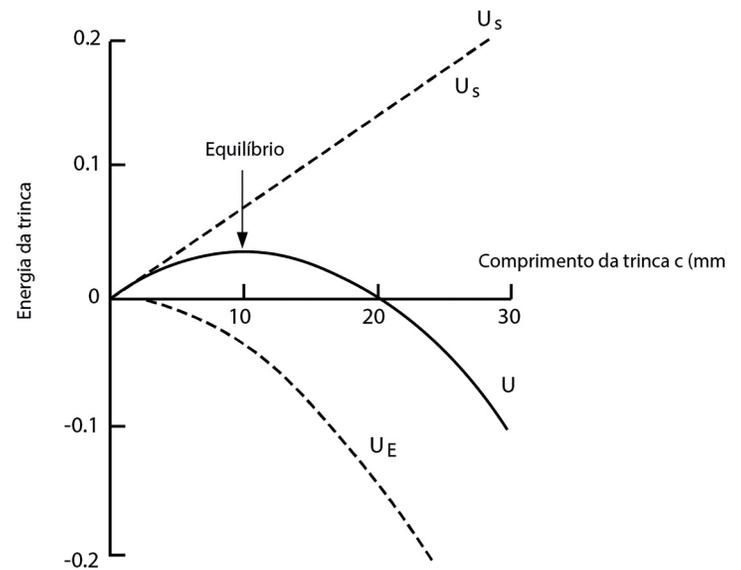


Figura 9.7 - Somatório de energias elástica e superficial (Chiang *et al.*, 1996)

Acima de certo tamanho de trinca (ponto de equilíbrio), é energeticamente favorável para a trinca se propagar (dU/dc), e a falha catastrófica ocorre. A equação que determina a tensão crítica para a ruptura de um material, segundo Griffith, é dada por:

$$\sigma_c = \left(\frac{2E\gamma}{\pi c} \right)^{1/2}$$

Teoria de Irwin

Irwin utilizou a equação abaixo e chamou o lado esquerdo da igualdade de taxa de liberação de energia (G) e o lado direito de resistência à trinca (R) e, a partir disso, fez algumas considerações.

$$\frac{\pi c \sigma^2}{E} = 4\gamma$$

Portanto, se $G \geq R$, ocorre o crescimento instável trinca. Quando R for uma constante, a fratura irá ocorrer em um nível G crítico (G_c), correspondendo a um nível crítico de tensão σ_c . Desse modo, ele associou o nível crítico de tensão ao G_c , obtendo a equação abaixo.

$$\sigma_c = \left(\frac{E \cdot G_c}{\pi \cdot c} \right)^{1/2}$$

Para um caso ideal, considerando que $G_c = R = 2\gamma$, a equação de Irwin, representada acima, assume a mesma forma da equação de Griffith.

Irwin considerou, então, que a ruptura do material iria ocorrer quando a tensão na ponta da trinca, determinada por Inglis (σ_v), fosse igual a tensão máxima teórica (σ_{th}). Igualando essas duas condições, Irwin chegou a uma equação que determina a tensão de fratura para materiais frágeis, dada por:

$$\sigma_f = \left(\frac{E \cdot \gamma \cdot \rho}{4 \cdot a_0 \cdot c} \right)^{1/2}$$

A Figura 9.8 mostra a tensão de fratura em função do parâmetro ρ e o valor de ρ no qual as teorias de Griffith e Irwin se igualam.

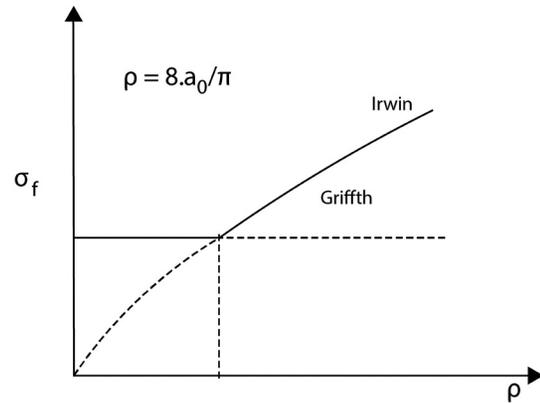


Figura 9.8 - Tensão de fratura em função do parâmetro ρ (Chiang *et al.*, 1996)

9.1.7 FATOR DE INTENSIFICAÇÃO DE TENSÕES

Na fratura, a tensão de ruptura é dada por $\sigma_c = \left(\frac{E \cdot G_c}{\pi \cdot c} \right)^{1/2}$. Se considerarmos que 'E' e 'G_c' são parâmetros constantes, podemos definir uma nova constante, de modo que uma nova equação pode ser definida.

$$\sigma_c = \frac{K_c}{(\pi \cdot c)^{1/2}}$$

Generalizando, temos:

$$K = \sigma \cdot (\pi \cdot c)^{1/2} \cdot f(c/w)$$

onde $f(c/w)$ é um fator dimensional que depende da geometria da trinca (comprimento c) e da altura da amostra (w). Esse fator assume alguns valores, como pode ser visto na Figura 9.9.

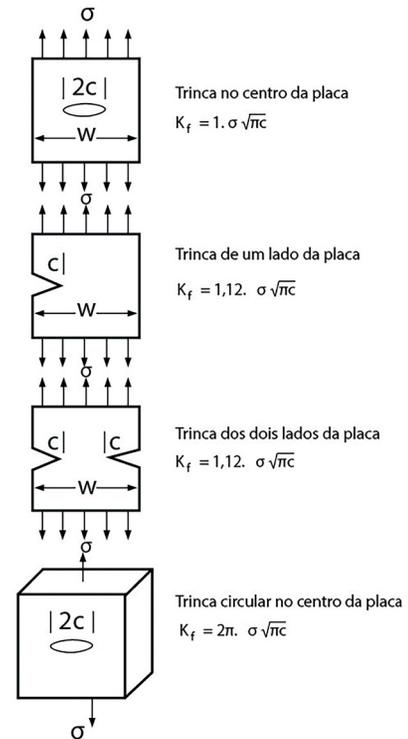


Figura 9.9 – Alguns valores assumidos pelo fator $f(c/w)$ (Chiang *et al.*, 1996)

A informação principal que pode ser tirada é que, para um dado tamanho de trinca c , há uma tensão crítica σ_c , na qual a tensão na ponta da trinca encontra um valor crítico K_c e a propagação da trinca ocorre. Ou seja, a tenacidade à fratura pode ser determinada experimentalmente por meio da tensão necessária para propagar a trinca, para uma dada geometria de trinca e amostra particulares.

Para determinação dos valores de tensão de fratura, o método mais habitual é o ensaio de flexão a três ou quatro pontos. Ensaio de tração são raros, em virtude da dificuldade de preparo de corpos de prova e das dificuldades do próprio ensaio. A Figura 9.10 mostra os ensaios mecânicos realizados com maior frequência em materiais cerâmicos.

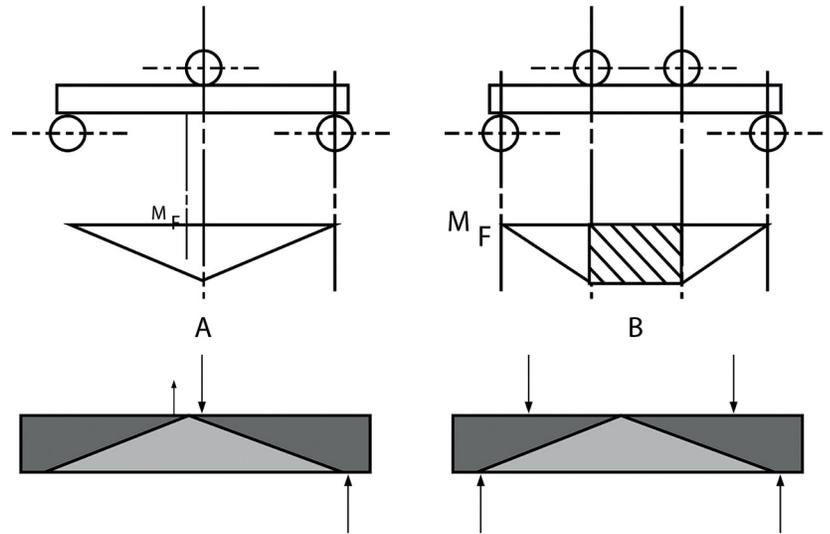


Figura 9.10 - Representação esquemática de ensaio de flexão e distribuição de forças



X

QUÍMICA
DE SUPERFÍCIE

10.1 ENERGIA DE SUPERFÍCIE

A energia de superfície é fundamental para explicar as propriedades de sistemas particulados, principalmente quando esses pós são muito finos, nos quais a relação área superficial/volume é muito elevada e, desta forma, a energia de superfície passa a ter papel fundamental no sistema de partículas. Em um cristal, o átomo do interior dele é ligado a todos átomos vizinhos, em todas as direções. Átomos na superfície são ligados a um menor número de vizinhos. Como a energia de ligação diminui a energia potencial do sistema, a superfície possui, desta forma, uma energia extra: a energia de superfície ou superficial. Dessa forma, os átomos da superfície são mais reativos. A energia de superfície pode ser parcialmente reduzida com pequenos ajustes na composição, empacotamento e na ligação entre átomos na superfície, de forma a reduzir a quantidade ou a energia do átomo da superfície.

A tensão superficial pode ser definida como o trabalho para aumentar a superfície em uma unidade de área por um processo isotérmico e reversível.

Tensão superficial: γ (é propriedade de superfície e não tensão elástica!)

$$\gamma = \left(\frac{\delta G}{\delta A} \right)_{P, T, N_i}$$

P, T, N_i constantes

G: energia de Gibb

A: área

P: pressão

T: temperatura

N_i : número de espécies químicas

No caso de filme líquido entre dois arames deslizantes (Figura 10.1), força é requerida para aumentar a área superficial e o trabalho dW é dado por $dW = F \cdot dx$.

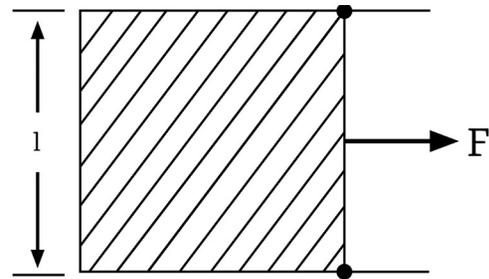


Figura 10.1 - Esquema para determinação da tensão superficial de um líquido (Adaptado de Reed, 1995)

Mas

$$\gamma = W/A \text{ e}$$

$$W = F \cdot dx$$

$$A = 2 \cdot l \cdot dx \text{ (2 lados e } l \cdot dx = \text{ área)}$$

$$\text{portanto: } \gamma = F/2l$$

Líquidos e suspensões de baixa viscosidade e livres de forças externas tenderão ao formato esférico devido à tensão superficial (formato de menor superfície por volume).

Para cristais, a tensão superficial varia com a direção cristalográfica da face, por causa da presença de maior ou menor número de átomos na superfície, já que essa depende da energia de superfície por unidade de área. Para os líquidos, a tensão superficial diminui com o aumento da temperatura (Figura 10.2)

Tabela 10.1 - Tensão superficial de líquidos em ar (Weast; Astle; Beyer, 1983)

Líquido	Temperatura (oC)	Tensão Superficial (mN/m)
Água	0	76
	20	73
	25	72
	50	68
	80	63
Etanol	20	22
Metanol	20	23
Acetona	20	24
Etileno glicol	20	48
Mercúrio	25	474
Água + 7% metanol	20	61
Água + 5% Etileno glicol	25	58

Essa diminuição da tensão superficial se deve à diminuição da quantidade de átomos por unidade de área com o aumento da temperatura, devido ao aumento do espaçamento entre esses causado pela expansão térmica.

Já a diminuição da tensão superficial, em função da adição de metanol, etileno glicol e dimetil silicone se deve ao efeito surfactante destes compostos, que se ligam aos átomos e reduzem a energia dos átomos da superfície e, portanto, reduzem a energia superficial.

Para sólidos, a tensão superficial é geralmente menor do que 100 mN/m para polímeros, entre 100 a 2.000 mN/m para óxidos e maior do que 1.000 mN/m para metais e carbets e nitretos.

Cabe ressaltar que a tensão superficial em sólidos é também denominada como energia de superfície, já que, por definição, é o trabalho (energia) para criar uma nova área. No caso de materiais frágeis, a energia de superfície é a tensão de superfície e, aproximadamente, a energia de fratura.

10.2 PRESSÃO EM SUPERFÍCIES CURVAS

A curvatura de líquidos ou sólidos provoca o surgimento de tensões, ou pressões, em superfícies curvas. Considere uma bolha de raio r em um líquido, como mostrado na Figura 10.3. A tensão superficial tenderá a contrair a área superficial e, portanto, o volume interno, aumentando a pressão interna em ΔP . No equilíbrio, o trabalho de contração $\Delta P \cdot dV$ é igual à diminuição na energia livre de superfície γdA , e

$$\Delta P \cdot 4\pi r^2 \cdot dr - \gamma 8\pi r \cdot dr = 0$$

$$\text{e } \Delta P = 2\gamma/r \text{ (equação de Laplace)}$$

Para uma superfície com raio de curvatura r_1 e r_2 num ponto da superfície, a equação geral de Laplace será:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Sendo o raio de curvatura negativo quando côncavo.

Este efeito de aumento de pressão interna pela curvatura superficial pode causar o aumento do potencial químico de partículas pequenas quando comparadas a partículas grandes. Ainda, átomos em de regiões curvatura positiva e aguda têm maior potencial químico do que átomos em superfícies planas, em virtude desse aumento de pressão interna.

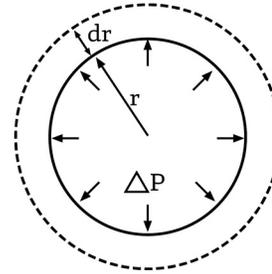


Figura 10.2 - Pressão surgida em virtude da curvatura de uma bolha (Adaptado de Reed, 1995)

As superfícies que serão consideradas são interfaces entre um sólido ou um líquido e seu vapor. Como consequência do efeito da curvatura, a pressão de equilíbrio de vapor P é uma função da energia de superfície e da curvatura da superfície, dada pela equação de Kelvin:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma V_{\text{mol}}}{rRT}$$

onde V_{mol} é o volume molar de uma fase condensada na temperatura T e P/P_0 é a pressão de vapor sobre a superfície curvada com relação à superfície plana (Figura 10.3).

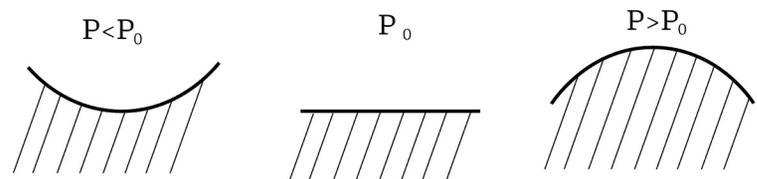


Figura 10.3 - Pressão de vapor de um líquido varia com a curvatura da superfície (Adaptado de Reed, 1995)

Assim, teremos no interior do sólido pressão menor do que em uma superfície plana e pressão maior do que a pressão em uma superfície plana. Aqui, no caso, o aumento da pressão interna no sólido leva a uma maior reatividade da superfície. O conceito é

similar ao arco romano para construção de pontes e aquedutos, em que as pedras do arco se encontram sob tensão de compressão, permitindo a estabilidade da estrutura e, assim, menores espaços entre as pedras.

Em um estado de equilíbrio, a tendência dessas superfícies convexas, com curvatura para o exterior, é de expulsar átomos devido à maior pressão até que a pressão se iguale à de uma superfície plana. Já para as superfícies côncava, com curvatura para o interior, com menor pressão, a tendência é de receber átomos até que a superfície se torne plana. Ou seja, nota-se aí um movimento das superfícies curvas, com ambas se movimentando na direção do centro de curvatura, quer seja côncava ou convexa. Isso nos ajudará a explicar o movimento dos contornos de grão durante a sinterização.

Essa diferença de pressão em superfícies curvas ajuda também a explicar o movimento da água em razão da capilaridade em materiais porosos. A água, por causa da sua tensão superficial, tende a formar superfície côncava com sólidos, para manter seu ângulo de molhamento. Isso pode ser observado quando se coloca água em uma proveta. Quanto menor a largura do tubo, mais aguda será a curvatura do menisco e, portanto, menor a pressão no líquido (Figura 10.5). No caso de tubos muito finos, capilares, a pressão é tamanha, com movimentação do menisco no sentido do centro de curvatura, o que permite a água subir pelo capilar. Isso ajuda a explicar como a água consegue subir, às vezes, dezenas de metros até a copa das árvores. Ou, ainda, como a água de suspensões cerâmicas é drenada em moldes de gesso porosos, no processo de colagem de barbotina.

Alguns dos efeitos da curvatura no processamento dos materiais são: rápida evaporação ou dissolução de partículas mais finas; e em regiões de curvatura positiva acentuada: condensação preferencial em regiões de curvatura negativa, deslocamento de contorno de fase curvada para o centro de curvatura e fenômeno de capilaridade.

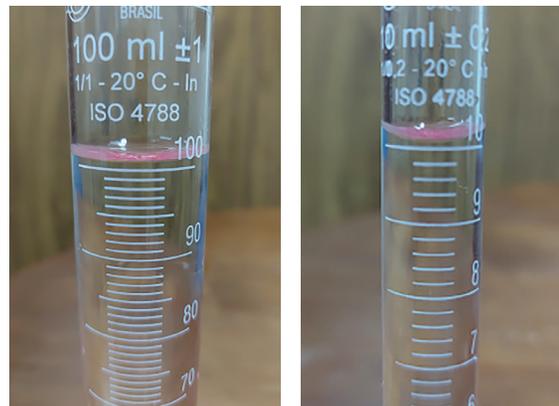


Figura 10.4 - Diferentes curvaturas do menisco de água em proveta de 100 mL e 10 mL

10.3 ADSORÇÃO SUPERFICIAL

A adsorção superficial pode ocorrer por intermédio de dois tipos de ligação: ligação primária e interação de Van der Waals, de natureza secundária.

A adsorção por ligação primária ocorre entre a superfície e um gás adsorvido, com a composição e a estrutura da superfície sofrendo alterações (adsorção química). A remoção do gás pode ser difícil devido à força das ligações primárias. Os exemplos mais comuns são a oxidação dos metais e a hidratação de óxidos.

Já na interação do tipo Van der Waals, pode ocorrer a mudança da estrutura de materiais poliméricos, mas não, em geral, da estrutura de óxidos e metais. É um tipo de adsorção física rápida e reversível. Os exemplos de moléculas que podem se adsorver são: moléculas polares (solução), gases (CO_2 , N_2), vapor d'água (umidade). Mas mesmo estas podem ter interferência no comportamento de materiais particulados, como a diminuição da fluidez de pós.

10.4 ÂNGULO DE MOLHAMENTO

Quando um líquido entra em contato com uma superfície plana, forma-se, entre o líquido e o sólido, uma conformação angular, denominada ângulo de contato (Figura 10.5).

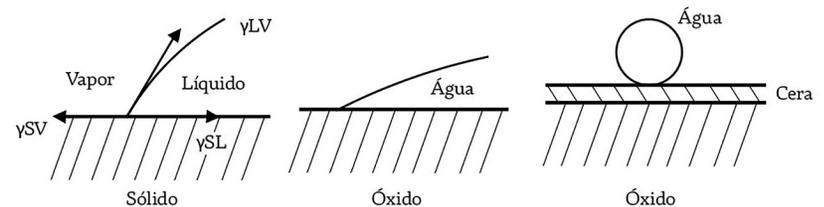


Figura 10.5 – Tensões interfaciais ocasionam a formação de ângulo de contato entre líquido e sólido (Adaptado de Reed, 1995)

O ângulo formado é descrito pela equação de Young:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

onde γ_{SV} , γ_{SL} , γ_{LV} são tensões interfaciais.

A adição de surfactantes ao líquido diminui o ângulo de contato, por causa da diminuição da energia de superfície e da tensão superficial. Da mesma forma, se tivermos um filme de cera com água na superfície como líquido, o ângulo de contato aumenta consideravelmente, em virtude da mudança da superfície do sólido para uma de menor energia de superfície. Lembrando que a energia de superfície é, genericamente, maior em cerâmicos do que em metais, e maior em metais do que em polímeros.

Para ângulos próximos de zero, a denominação utilizada é de **espalhamento** do líquido sobre a superfície. Em processamento cerâmico, molhamento e espalhamento afetam o recobrimento de partículas e a estabilidade de bolhas de ar nas suspensões. Um exemplo típico de como esse conhecimento pode ser utilizado é no uso de surfactantes em concreto. O uso de surfactantes auxilia

na redução da quantidade de água necessária para que o concreto tenha fluidez suficiente para ser trabalhado, por exemplo, por bombeamento, o que provoca o aumento de sua resistência mecânica final. Além disso, a presença de surfactante diminui a estabilidade de bolhas, o que reduz a sua quantidade e, assim, auxilia no aumento da resistência mecânica do concreto.

10.5 FORÇAS ENTRE PARTÍCULAS DEVIDO AO MOLHAMENTO

O líquido que molha a superfície de duas partículas se espalha sobre a superfície e se concentra na região de contato, formando um pescoço, conforme mostrado na Figura 10.6. A diferença de pressão através do menisco curvo é dada pela equação $\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$. Note que os raios de curvatura possuem sinais opostos e que quando o menor desses é negativo, ΔP é negativo e tensões de compressão ocorrem na região de contato.

A diferença de pressão através de um menisco curvado pode também causar a migração de líquido entre poros de diferentes tamanhos.

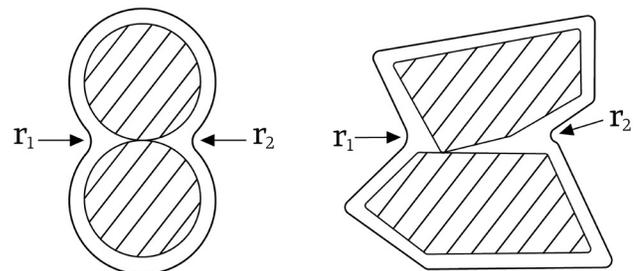


Figura 10.6 - Ilustração do recobrimento de partículas por filme líquido (Adaptado de Reed, 1995)

Na Figura 10.6, como os raios de curvatura r_1 e r_2 são iguais na primeira representação, não há diferença de pressão entre as curvaturas. Já na segunda ilustração, a maior agudez de r_2 em relação a r_1 faz com que haja uma diferença de pressão com consequente aproximação das partículas, o que pode levar à aglomeração destes pós por interação de cargas superficiais. Além disso, durante a secagem, o filme líquido que envolve as partículas se reduz e concentra eventuais sais solúveis próximo à curvatura r_2 , o que pode criar pontos de fusão entre as partículas durante o processo de sinterização, criando agregados (vide tópico 10.6).

10.6 AGLOMERAÇÃO

As forças atrativas de Van der Waals ocorrem pela interação entre dipolo elétrico flutuante em uma molécula e dipolo induzido em molécula vizinha e, também, a interação entre dipolos permanentes de uma espécie química em particular.

No caso de processamento cerâmico, as forças de Van der Waals promovem a aglomeração de pós secos e a coagulação de partículas em suspensão. Desta forma, mesmo pós contendo partículas finas podem ter comportamento de partículas grosseiras. Outro ponto importante, é não confundir aglomerado com agregado, pois esse último possui ligações primárias entre as partículas, que são de difícil rompimento e só se rompem por fratura.

XI

SINTERIZAÇÃO
EM ESTADO SÓLIDO

11.1 SINTERIZAÇÃO

A sinterização é uma das fases finais do processamento cerâmico. É através dela que um produto cerâmico adquire suas propriedades, quer sejam mecânicas, eletrônicas ou outras. A Figura 11.1 ilustra o comportamento de densificação durante o processo de sinterização de diferentes pós de alumina, mostrando as etapas inicial, intermediária e final do processo.

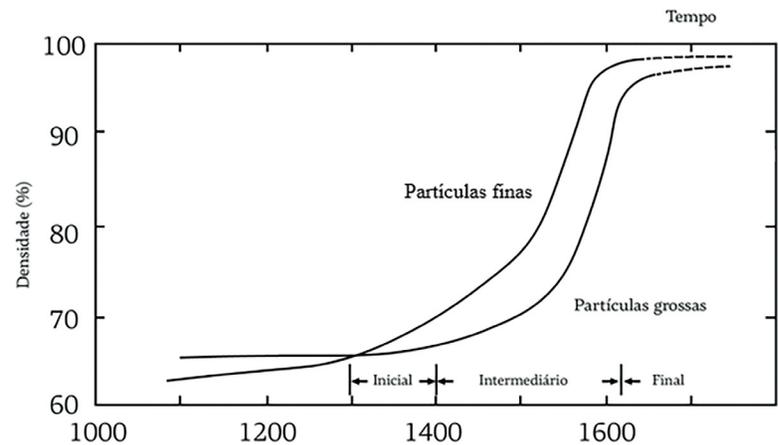


Figura 11.1 - Curvas típicas de densificação de pós de alumina (Adaptado de Reed, 1995)

Durante o processo de sinterização são observadas modificações microestruturais, conforme descrito na Tabela 11.1.

Tabela 11.1 – Mudanças microestruturais observadas nos Estágios de Sinterização em Estado Sólido (Adaptado de Reed, 1995)

Estágio	Observação
<i>Inicial</i>	Alisamento da superfície das partículas; Formação de contorno de grão, aparecimento de pescoço; Arredondamento dos poros; Porosidade diminui < 10%.
<i>Intermediário</i>	Contração dos poros (abertos e conectados aos contornos de grão); Porosidade média diminui; Crescimento de grão lento.
<i>Final (1)</i>	Formação de poros fechados contendo gás do forno quando densidade está ao redor de 90%; Poros fechados e conectados aos contornos de grão; Poro contrai até tamanho limitado ou até desaparecer; Poros maiores do que os grãos contraem lentamente.
<i>Final (2)</i>	Grãos grandes aparecem. Poros dentro dos grãos contraem lentamente; Poros maiores, de coalescimento de poros menores.

Obs.: o estágio Final foi dividido em estágios Final (1) e Final (2) para efeito didático.

Tendo conhecimento do observado durante a sinterização, vamos conhecer os processos através dos quais eles ocorrem.

11.2 FORÇA MOTRIZ DA SINTERIZAÇÃO

A força motriz para a sinterização é a redução na energia livre total do sistema (ΔG_T).

$$\Delta G_T = \Delta G_V + \Delta G_B + \Delta G_S$$

onde:

ΔG_V = mudança na energia livre associada com o volume dos grãos;

ΔG_B = mudança na energia livre associada com os contornos de grão;

ΔG_S = mudança na energia livre associada com a superfície dos grãos.

A maior força motriz na sinterização convencional é ΔG_V , mas os outros termos podem ser significantes em alguns estágios para alguns sistemas. Isso se deve ao fato de que a principal mudança no sistema é a redução da quantidade de superfície disponível, já que o volume de material é constante e a quantidade de contornos de grão não se altera significativamente, somente se alterando após períodos elevados de manutenção em altas temperaturas, onde a densificação já ocorreu.

11.3 MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MASSA NA SINTERIZAÇÃO

Os principais mecanismos de transporte de massa envolvidos durante o processo de sinterização são resumidos na Tabela 11.2. A tabela também indica como se cada processo produz ou não densificação.

Tabela 11.2 – Mecanismos de transporte de massa durante a sinterização (Adaptado de Reed, 1995)

Mecanismo de transporte	Ocorre Densificação?
Difusão superficial	Não
Evaporação - Condensação	Não
Difusão no contorno	Sim
Difusão no reticulado	Sim
Fluxo Viscoso	Sim
Fluxo plástico	Sim

Difusão superficial: Produz alisamento da superfície, ligação entre partículas e arredondamento de poros, mas não produz contração volumétrica, em virtude de apenas mover átomos de um local anteriormente preenchido para outro não preenchido.

Evaporação - Condensação: Ocorre em materiais onde a pressão de vapor é alta (sublimação). Também não produz contração volumétrica, pois apenas move átomos de um lugar a outro.

Difusão no contorno: Produz crescimento do pescoço e contração volumétrica. Permite a difusão de vacâncias e, assim, contração.

Difusão no reticulado: Produz crescimento do pescoço e contração volumétrica. Permite difusão de vacâncias e contração.

Fluxo Viscoso: Presença de fase líquida. A fase líquida pode penetrar poros e, assim, promover densificação. No caso de sinterização em estado sólido, ela não está presente.

Fluxo plástico: Pressão mecânica aplicada (prensagem a quente). Permite o preenchimento de poros e cavidades pela deformação plástica, densificando. No caso de sinterização em estado sólido, ela não está presente.

11.4 ESTÁGIO INICIAL

Devido à diferença no potencial químico, a concentração de vacâncias abaixo de uma superfície côncava é maior do que abaixo de uma superfície plana ou convexa. As tensões superficiais em superfícies côncavas é menor que em superfícies convexas, permitindo a existência de uma maior quantidade de vacâncias. O transporte de vacâncias da superfície côncava pode ocorrer pelos mecanismos de difusão no contorno e no reticulado, com o concomitante fluxo de átomos na direção oposta, provocando o arredondamento dos poros e, assim, a diminuição da energia livre de superfície pela diminuição da área de interface sólido-gás. A porosidade diminui em valores reduzidos (<10 %). O arredondamento dos poros diminui ΔG_s (diminuição da área superficial), e a formação de contorno de grão, o que aumenta ΔG_B .

11.5 ESTÁGIO INTERMEDIÁRIO

A retração dos poros ocorre pela difusão de vacâncias para o contorno de grão e sua aniquilação neste local. O poro é fonte de vacâncias, e o contorno de grão é sumidouro de vacâncias. No caso de adição de dopantes específicos, que se concentram no contorno de grão por ser essa uma área mais desordenada e com maior espaçamento entre átomos, a energia da interface no contorno é diminuída (atua similarmente a um surfactante, facilitando o transporte) e aumenta o fluxo de vacâncias.

Os efeitos incluem a retração dos poros e a diminuição da porosidade. A Taxa de crescimento de grão é menor do que taxa de densificação ($G < p$), já que existe apenas uma fonte de energia para o processo, que é a energia superficial. Perceba que a taxa de crescimento

de grão não é zero, mas sim reduzida. As taxas de crescimento de grão e de densificação ocorrem concomitantemente, disputando pela mesma energia motriz do sistema, que é a energia de superfície das partículas.

Percebe-se, portanto, que apenas sistemas de partículas com tamanho reduzido poderão ser densificadas no processo de sinterização. Em sistemas com tamanho de partículas grosseiros, a densificação poderá não ocorrer ou ocorrer de forma reduzida, criando estruturas porosas, o que pode ser interessante para determinadas aplicações.

11.6 ESTÁGIO FINAL (1)

No estágio final, a densificação é dependente da associação dos poros com os contornos de grão, da taxa e do modo de crescimento dos grãos. Em temperaturas elevadas, ocorre o deslocamento do contorno por difusão atômica através do contorno. Além disso, verifica-se o crescimento dos grãos grandes às custas dos grãos pequenos, conforme mostrado na Figura 11.2.

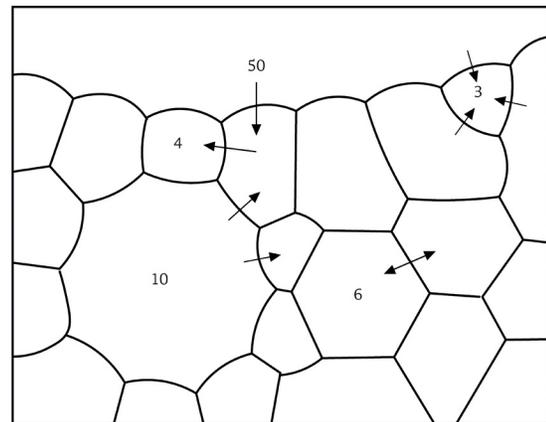


Figura 11.2 - Esquema de uma seção de um material policristalino, mostrando grãos com diferentes números de lados. A curvatura muda de côncava para convexa com o aumento do número de lados (Adaptado de Reed, 1995)

Esse crescimento de grãos grandes pelo englobamento de grãos pequenos está diretamente ligado à curvatura do contorno de grão, que se desloca na direção do centro de curvatura. A curvatura de grãos pequenos, com até 6 superfícies, é tipicamente convexa. Isso ocorre porque o sólido procura manter o ângulo diedral, aquele entre as interfaces dos grãos (similar ao ângulo de molhamento discutido anteriormente), provocando uma superfície convexa.

Já para grãos com mais que 6 superfícies, tipicamente grandes, o ângulo diedral se mantém, mas isso provoca a mudança da curvatura da superfície de convexa para côncava. Ou seja, grãos pequenos, com menos de 6 superfícies de contornos de grão, tendem a se reduzir pelo movimento do contorno de grão para o interior do grão, e os grãos grandes, com mais de 6 contornos de grão, tendem a crescer e englobar os grãos pequenos, pelo movimento do contorno de grão para o exterior do grãos grande.

11.7 ESTÁGIO FINAL (2)

Poros e inclusões sólidas, menores do que o grão, podem interceptar o contorno, retardando o seu movimento. Quando estas inclusões desaparecem do contorno, o grão cresce rapidamente. Isso ocorre porque uma inclusão exerce força de ancoragem no contorno e, assim, diminui sua mobilidade. Ao diminuir a mobilidade do contorno de grão, a taxa de crescimento de grão (\dot{G}) diminui, fazendo com a de densificação ($\dot{\rho}$) aumente. Ou seja, a presença de inclusões favorece a obtenção de densidades mais elevadas.

Poros também retardam o crescimento de grão, funcionando de modo similar às inclusões. Além disso, poros migram com mobilidade M_p , por meio de transporte de massa através do poro (inclusão não possui mobilidade). Já os contornos migram com mobilidade M_b .

Então, a condição de permanência do poro no contorno é $M_p \geq M_b$. No entanto, quando o poro sai do contorno, sua eliminação é dificultada, uma vez que somente atuará a difusão de vacâncias no reticulado, que é muito mais lenta do que no contorno de grão.

Além disso, crescimento de poro pode ocorrer por coalescimento dos poros no contorno ou por difusão de vacâncias dos poros menores para os poros maiores (processo Ostwald Ripening, ou processo de envelhecimento), o que diminui a M_p .

A tendência de grãos grandes ocorre principalmente para partículas grossas e quando ocorre distribuição não homogênea de poros, resultando em poros grandes a serem eliminados. Por outro lado, alta densidade e grãos pequenos ocorrem para partículas finas, empacotamento denso (poucos poros) e uso de inibidor de crescimento de grão (MgO em Alumina, por exemplo), ou pela adição de inclusões.

11.8 SINTERIZAÇÃO EM PRESENÇA DE FASE LÍQUIDA

A maioria dos materiais cerâmicos comerciais é obtida por sinterização via fase líquida. Alguns exemplos são: substratos de alumina, bolas de moagem, velas de ignição, ferritas etc. Quando o líquido recobre cada grão, o material pode ser sinterizado a uma menor temperatura e menor tendência de crescimento exagerado de grão.

O líquido aproxima as partículas (efeito de capilaridade), e as essas podem rotacionar, rearranjando em configuração mais densa. O líquido aumenta a difusividade dos átomos (via líquido), aumentando a taxa de transporte de massa e a retração. A Figura 11.3 mostra o aumento da densificação para alumina contendo

fase líquida. A diminuição da densidade que pode ser observada na figura se deve à chamada sobrequeima ou excesso de queima, quando a densidade máxima do sistema foi atingido, mas submete-se a temperaturas ainda maiores, o que leva à expansão dos gases contido nos poros, com conseqüente aumento do volume desse e redução da densidade.

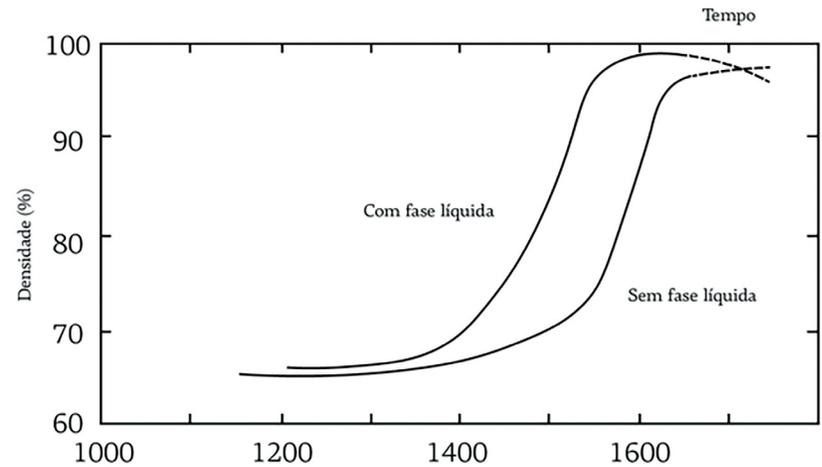


Figura 11.3 - Efeito da fase líquida na sinterização de alumina (Adaptado de Reed, 1995)

XII

**PROPIEDADES
TÉRMICAS**

As propriedades térmicas dos materiais estão relacionadas à resposta do material à aplicação de calor. Quando um sólido absorve calor, sua temperatura aumenta e sua energia interna também. As propriedades térmicas dos materiais nada mais são do que essa resposta, maior ou menor, do material à absorção de calor.

12.1 CAPACIDADE CALORÍFICA E CALOR ESPECÍFICO

Capacidade calorífica, ou capacidade térmica, é a quantidade de energia térmica necessária para mudar a temperatura do material. Essa propriedade indica a habilidade do material em absorver calor do meio externo, ou seja, quanto o material absorve de energia (expressa de diferentes formas) para aumentar sua temperatura. Por definição:

C_p ; C_v

$$C_p = (\delta Q / \delta T)_p = (\delta H / dT)_p \text{ cal/mol.K}$$

$$C_v = (\delta Q / \delta T)_v = (\delta E / dT)_v \text{ cal/mol.K}$$

onde:

Q: Quantidade de calor;

H: Entalpia;

E: Energia interna;

T: Temperatura;

Num reticulado cristalino, temos que a energia total (E_T) será a soma da energia cinética mais a energia potencial:

$$E_T = E_C + E_p$$

onde:

E_C : energia cinética = $\frac{1}{2} RT$;

E_p : energia potencial = $\frac{1}{2} RT$.

e

$$E_T \approx 3RT$$

R: constante universal dos gases;

T: temperatura em Kelvin.

Como $C_v = (\delta E/dT)_v \rightarrow C_v = 3R = 5,96 \text{ cal/mol.K}$ (Figura 12.1)

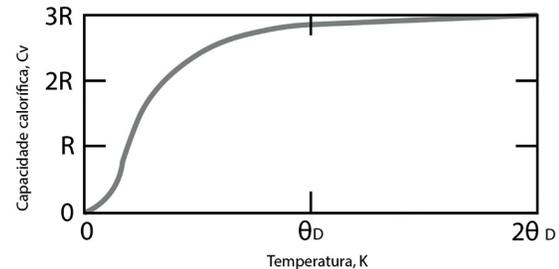


Figura 12.1 – Comportamento da Capacidade Térmica frente à temperatura (Adaptado de Callister, 2006)

No gráfico da Figura 12.1, podemos notar que, em médias e altas temperaturas, a capacidade calorífica independe de T (acima da temperatura de Debye (θ_D)) e $C_v = 3R = 5,96 \text{ cal/mol.K}$. Para materiais sólidos $C_v \sim C_p$. Ou seja, existe uma “saturação” energética, em que o valor máximo da capacidade calorífica é encontrado. Isso está ligado à vibração dos átomos, que tende a um valor máximo acima do qual ele muda de fase (passando de sólido a líquido).

Em baixas temperaturas (abaixo da temperatura de Debye (θ_D)) são utilizadas equações empíricas para descrever o comportamento da capacidade calorífica, como:

$$C_v = aT^3$$

$$C_p = a + 2bT - cT^{-2}$$

Os parâmetros a , b e c dependem do material e são determinados experimentalmente. As equações são empíricas porque o mecanismo exato para descrever o comportamento é desconhecido, sendo necessários dados experimentais ajustados a fórmulas matemáticas. No caso, são usadas fórmulas matemáticas de segundo ou terceiro grau, acompanhando a curva obtida.

Temos como definições:

- Capacidade Calorífica: quantidade de calor necessária para elevar em 1 grau a temperatura de 1 mol de material;
- Calor Específico: quantidade de calor necessária para elevar em 1 grau a temperatura de 1 grama de material;
- Capacidade Calorífica Molar = peso atômico * Calor Específico.

Para exemplificar esses valores, temos (Tabela 12.1):

Tabela 12.1 - Valores de calor específico e Capacidade Calorífica Molar de alguns elementos à temperatura ambiente

Elemento	Peso atômico (g)	Calor específico (cal/K.g)	Capacidade calorífica molar (cal/K.mol)
Ferro	55,8	0,11	6,1
Prata	107,9	0,056	6,0
Magnésio	24,3	0,25	6,1

Para obtenção da capacidade calorífica molar de óxidos cerâmicos, basta multiplicar o número de átomos que compõe a fórmula mínima do óxido por $3R$ (Tabela 12.2).

Tabela 12.2 – Comparação da Capacidade Calorífica Molar prevista e medida

Material	Capacidade Calorífica Molar previsto (6 M)	Capacidade calorífica molar (cal/K mol) valor medido	Capacidade calorífica molar (cal/K mol) valor medido
		773 K	1273 K
Corindon (Al_2O_3)	30	28,32	30,81
Periclásio (MgO)	12	11,27	12,31

Apesar da capacidade calorífica ser constante a altas temperatura, o calor específico aumenta com a temperatura (Tabela 12.3), até atingir a saturação (temperatura de Debye). Isso explica o aumento de energia/combustível necessária para aquecer um material cerâmico.

Tabela 12.3 – Calor Específico em função da temperatura de alguns tipos de refratários (cal/K.g)

Temperatura (C)	Silico-aluminoso	Sílica	Alumina	MgO
20	0,17	0,21	0,19	0,23
500	0,23	0,24	0,24	0,26
700	0,25	0,25	0,26	0,27
900	0,26	0,26	0,27	0,28
1050	0,26	0,26	0,27	0,29

Outra medida térmica muito utilizada é a Capacidade Calorífica Volumétrica, que leva em conta a densidade do material:

$$\text{Capacidade calorífica volumétrica} = C = c \cdot r$$

onde:

ρ : densidade aparente (g/cm³);

c : calor específico (cal/g.K).

A Capacidade Calorífica Molar não depende da microestrutura. Já a Capacidade Calorífica Volumétrica dependerá da microestrutura, principalmente da porosidade, uma vez que a porosidade diminui a massa do material e, assim, sua densidade. Dessa forma, é necessária menor quantidade de energia para aquecer um material isolante (menor massa a ser aquecida). Lembre-se que isto está relacionado a quantidade de material e não a sua condutividade, que diminui com a porosidade, como veremos mais adiante.

A Capacidade Calorífica Molar e o Calor Específico são utilizados para:

- Cálculo de energia e combustíveis;
- Técnicas analíticas (Análise Térmica Diferencial (ATD), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC));
- Avaliar resistência ao choque térmico.

Na avaliação da resistência ao choque térmico, uma baixa Capacidade Calorífica equaliza rapidamente a temperatura no material e, assim, evita o surgimento de tensões térmicas.

12.2 EXPANSÃO TÉRMICA

A expansão térmica dos materiais está diretamente correlacionada com a assimetria do poço de potencial de ligação. O aumento da amplitude de vibrações atômicas pelo aumento da temperatura faz com que ocorra aumento do volume do material, em virtude da distância interatômica de equilíbrio aumentar (Figura 12.2).

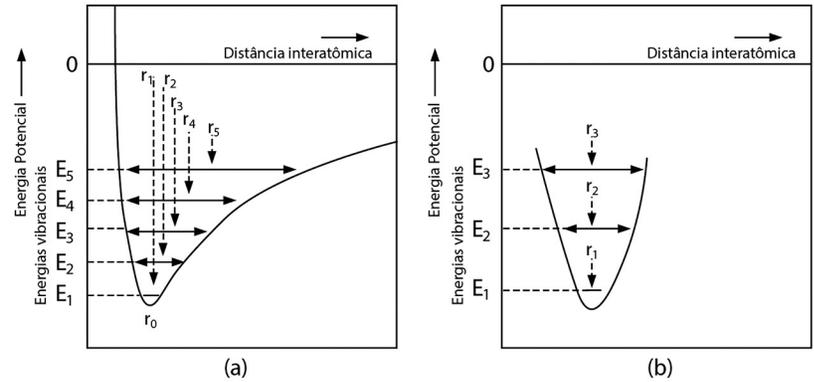


Figura 12.2 - Influência do formato da curva de potencial de ligação na expansão térmica: a) curva de potencial assimétrica (alta expansão) e b) trecho da curva de potencial simétrica (baixa expansão)

De um modo geral, a expansão térmica e a temperatura de fusão estão correlacionadas. Quanto maior a temperatura de fusão e, portanto, a energia de ligação, maior a simetria do poço de potencial, principalmente em baixas temperaturas, e menor a expansão térmica do material (Tabela 12.4).

O coeficiente de expansão térmica linear (α) é dado por:

$$\alpha = (Dl/l_0) \cdot (1/DT)$$

onde:

Dl/l_0 : variação dimensional;

DT: intervalo de temperatura.

O coeficiente de expansão térmica é influenciado principalmente pela estrutura cristalina e pela força de ligação, além da microestrutura. De forma geral, o coeficiente de expansão térmica de estruturas compactas é maior do que o de estruturas abertas, e o de ligações covalentes é menor do que o coeficiente de expansão térmica de ligações iônicas.

A expansão térmica volumétrica de materiais isotrópicos pode ser considerado como sendo 3 vezes o valor da expansão térmica linear, ou seja:

$$\alpha_{\text{volumétrico}} = 3 \cdot \alpha_{\text{linear}}$$

Para materiais anisotrópicos, o coeficiente de expansão térmica linear varia ao longo dos eixos cristalográficos (Tabela 12.4).

Tabela 12.4 - Coeficiente de expansão térmica linear em diferentes direções cristalográficas de alguns materiais cerâmicos

Material	Normal ao eixo c ($\times 10^{-6}/K$)	Paralelo ao eixo c ($\times 10^{-6}/K$)
Al_2TiO_5	-2,6	11,5
$ZrSiO_4$	3,7	6,2
C (grafite)	1,0	27,0

A porosidade do material é fator fundamental na expansão térmica do material. Sua presença diminui a continuidade do material e, dessa forma, diminui o coeficiente de expansão térmica (Tabela 12.5).

Tabela 12.5 - Influência da porosidade na expansão térmica linear de alumina

Porosidade (%)	Expansão térmica ($\times 10^{-6} K^{-1}$)
28,7	5,8
44,6	5,1
50,2	4,9

De forma geral, a expansão térmica dos materiais cerâmicos é menor do que a dos materiais metálicos, e estes possuem expansão térmica menor do que os materiais poliméricos, em virtude do tipo de ligação presente nestes materiais (Tabela 12.6). No caso de polímeros, apesar de as ligações serem tipicamente covalentes entre os átomos da cadeia principal, a expansão térmica será determinada pelas ligações entre as cadeias, que tipicamente são de natureza secundária, como as de Van der Waals.

Tabela 12.6 - Expansão térmica de diferentes materiais

Material/Temperatura	α (mm/(mm.°C).10 ⁶)	
	27°C	0-1000°C
Metais		
Alumínio	23	
Cobre	17	
Ouro	24	
Prata	19	
Tungstênio	4	
Cerâmicas		
Porcelana		6
Tijolo refratário comum		5,5
MgO		10
ZrO ₂		10
SiC		4,5
Vidro sodocálcico		9
Vidro de quartzo		0,5
Polímeros		
Náilon	30	
Baquelite	30-45	
Polietileno	150-300	
Polipropileno	70-100	

12.3 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A condutividade térmica é um fenômeno pelo qual o calor é transportado das regiões de alta temperatura para as regiões de baixa temperatura, caracterizando a habilidade de transferência de calor, ou seja, indica quão rapidamente o calor é levado de uma zona de alta temperatura para uma zona de baixa temperatura. O fluxo de calor pode ser entendido da mesma forma que o fluxo de água em encanamentos sobre diferença de pressão, permitindo que ela vá da região de maior pressão para a de menor pressão. No caso, o que nos dá a energia, a "pressão", para que isso ocorra é a diferença de temperatura.

A condutividade térmica K é definida quando ocorre um fluxo de calor Q devido à diferença de temperatura, ou gradiente de temperatura, dT/dX . O fluxo de calor será tanto maior quanto maior a condutividade térmica (K) do material. Dessa forma, o fluxo de calor será diretamente proporcional a dT/dX e também a K , dado pela fórmula:

$$Q = - K dT / dX \text{ (W/m}^2\text{)}$$

onde:

Q : fluxo de calor por unidade de área;

dT/dx : gradiente de temperatura através do meio de condução;

K : condutividade térmica;

(-): direção de escoamento do calor da região quente para a fria (desce ao longo do gradiente de temperatura).

12.3.1 CONDUTIVIDADE TÉRMICA POR FÔNSONS

A condutividade térmica em materiais sólidos pode ocorrer por dois mecanismos: fônons e elétrons. Os fônons são ondas de energia transmitidas na forma de calor. Assim como o quantum de energia luminosa é o fóton, o quantum de energia vibracional térmica é o fônnon. Nos materiais sólidos, o fônnon é o principal tipo de assimilação da energia térmica, através do aumento da vibração da rede.

No caso da energia térmica vibracional, as vibrações são coordenadas e vibram através da rede e esse aumento da energia vibracional é medido pela temperatura do material. Esse mecanismo de transporte de energia térmica é predominante em materiais sólidos isolantes, que não possuem elétrons livres, que é o principal mecanismo de transporte de energia térmica em sólidos condutores.

Influência da temperatura

A condutividade térmica dos materiais sólidos diminui com o aumento da temperatura. Para explicar por que isso ocorre, vamos definir o conceito de livre caminho médio (\bar{l}), que é a distância média entre colisões de fônons. O livre caminho médio para fônons é similar ao livre caminho médio para elétrons, que também permite explicar a diminuição da condutividade elétrica com o aumento da temperatura. Quando aumentamos a temperatura, temos a diminuição de \bar{l} devido à maior vibração da rede, o que leva à diminuição da condutividade térmica por fônons com o aumento da temperatura.

No caso de elétrons, isso também ocorre: diminui-se \bar{l} com a temperatura devido ao aumento da quantidade de elétrons com a temperatura e, assim, diminui-se a condutividade elétrica. No caso dos fônons, essa diminuição da condutividade térmica pelo aumento da temperatura tem um limite, que é quando o livre caminho médio tem as dimensões da rede cristalina. Obviamente, como os fônons

são vibrações da rede, a vibrações não podem ser menores do que a própria dimensão da rede. Para temperaturas superiores, a condutividade térmica, por conseguinte, permanece constante.

Para cerâmicos monofásicos:

$$k = 1/3.c.v. \bar{l}$$

k: condutividade térmica (cal.cm/s.K.cm²);

c: calor específico volumétrico (cal.cm⁻³.K⁻¹);

\bar{l} : livre caminho médio (cm).

Influência da estrutura cristalina

Como a condutividade térmica por fônons é diretamente ligada à estrutura cristalina, através da vibração dessa estrutura, fica fácil perceber que estrutura mais complexas serão mais difíceis de serem vibradas, promovendo ainda o espalhamento dessas vibrações. Como exemplo deste efeito, pode-se citar a condutividade térmica do espinélio MgAl₂O₄ (0,036 cal/seg/cm²/°C/cm a 100 °C), que possui condutividade térmica muito inferior ao Al₂O₃ ou MgO isolados (0,072 e 0,090 cal/seg/cm²/°C/cm a 100 °C).

Para materiais anisotrópicos, como seria de se esperar, a condutividade térmica irá variar dependendo da direção cristalina. A condutividade será maior na direção cristalina de maior empacotamento atômico. Inversamente, a condutividade será menor na direção de menor empacotamento atômico, similarmente ao que ocorre em materiais não cristalinos (amorfo ou vítreos), nos quais a condutividade térmica é menor.

Para os materiais poliméricos, temos a confluência de mais de um fator que influencia a baixa condutividade térmica desses materiais: estrutura aleatória, amorfa; moléculas grandes; ligações covalentes (sem presença de elétrons livres).

Influência da impurezas e soluções sólidas

A presença de impurezas e de soluções sólidas, como no caso de ligas metálicas, provoca um aumento das colisões (diminuição do livre caminho médio) e um espalhamento das vibrações, diminuindo a condutividade térmica nestes materiais.

A Figura 12.3, abaixo, ilustra o comportamento descrito para uma liga cobre-zinco, na qual ocorre uma drástica redução da condutividade térmica já para valores reduzidos de adição de zinco.

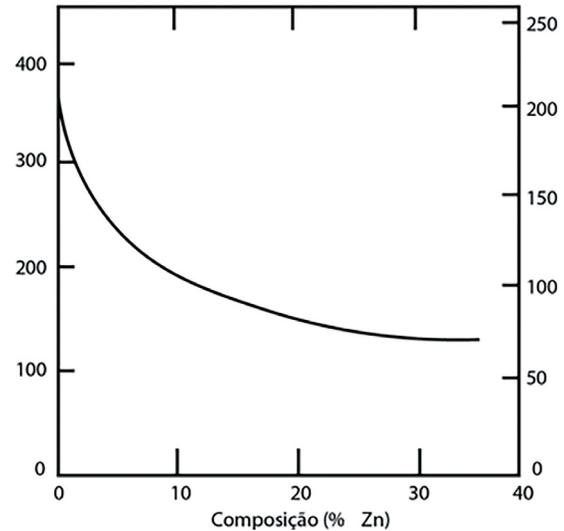


Figura 12.3 - Condutividade térmica em função da composição de uma liga Cu-Zn

12.3.2 CONDUTIVIDADE TÉRMICA POR FÓTONS

Os fótons são um quantum de energia de radiação térmica. Somente se pode falar de condutividade térmica por fótons a altas temperaturas, onde os fótons passam a existir. A condutividade térmica por fótons é dada pela expressão:

$$K_r = 16/3 \cdot s \cdot n^2 \cdot T^3 \cdot l_r \text{ ou } 16/3 \cdot s \cdot n^2 \cdot T^3 / a$$

onde:

s: constante de Stefan-Boltzmann;

n: índice de refração;

T: temperatura;

l_r: livre caminho médio de energia radiante (l_r ~ 0 para materiais opacos);

a: coeficiente de absorção.

Em materiais opacos, a condutividade térmica por fótons depende do diâmetro dos poros e da temperatura. Isso ocorre porque, quanto maior o diâmetro do poro, mais fótons podem ser emitidos, e temperaturas mais altas aumentam a quantidade de fótons. Para materiais opacos (não transparentes), a condutividade é dada por:

$$K_r = 4 \cdot d_p \cdot n^2 \cdot s \cdot e \cdot T^3$$

onde:

d_p: dimensão do poro (diâmetro);

e: emissividade da parede do poro (capacidade do material emitir calor em relação ao corpo negro).

A emissividade aumenta com a aspereza, em razão do aumento da área exposta, com o tamanho de grão devido à maior continuidade de material, e com a porosidade devido ao aumento de área passível de emitir fótons.

Dessa forma, o aumento do diâmetro do poro aumenta a condutividade térmica a altas temperaturas, e a maior porosidade com menor tamanho de poros geram barreiras ao fluxo radiante,

diminuindo a condutividade térmica por fótons. Ou seja, para termos um material de baixa condutividade térmica a altas temperaturas, devemos ter baixa porosidade e poros pequenos. Isto pode ser observado na Figura 12.4, onde tem-se dois tijolos isolantes com porosidades totais similares (60 e 66%), porém com diâmetro de poros bastante diferentes (médias aproximadas de 4 e 100 μm). Em temperaturas elevadas, a condutividade térmica do tijolo de diâmetro de poro maior supera a condutividade térmica do tijolo de diâmetro de poro menor.

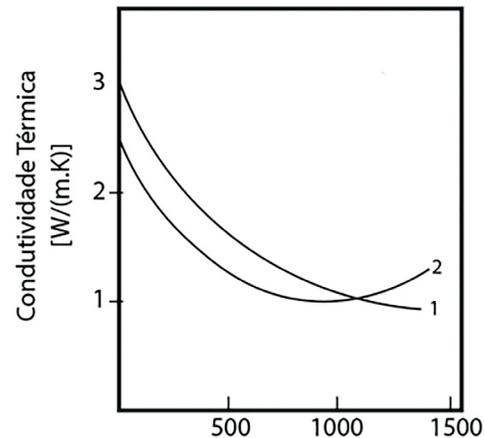


Figura 12.4 – Condutividade térmica de cerâmicas isolantes com diferentes diâmetros de poros. 1 – Poros pequenos; 2 – Poros grandes

A Figura 12.5 apresenta os valores de condutividade térmica de diversos materiais e seu comportamento frente à temperatura. O formato das curvas de condutividade pode ser explicado pelos mecanismos de transmissão de calor (condução ou radiação; fônons ou fótons), enquanto o nível de condutividade inicial está associado à densidade e à massa atômica do material.

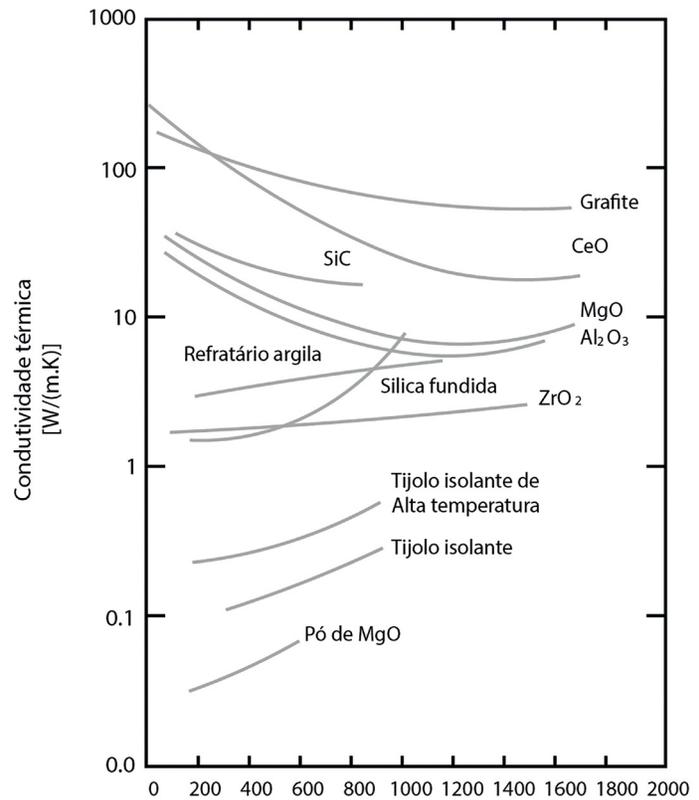


Figura 12.5 Condutividade térmica em função da temperatura de diferentes materiais cerâmicos (Adaptado de Callister, 2008)

12.4 CHOQUE TÉRMICO

Os materiais cerâmicos não exibem deformação plástica, sendo que a fratura destes materiais ocorre de modo frágil. Devido a essa falta de deformação plástica, esses materiais podem sofrer

fratura ou trincamento quanto aquecidos a altas temperaturas e resfriados rapidamente. Na verdade, em muitos casos, o aumento moderado (aproximadamente 200 °C) e resfriamento abrupto pode levar à ruptura de alguns tipos de materiais cerâmicos.

O choque térmico pode ser definido como a fratura (parcial ou completa) do material como um resultado da mudança de temperatura, geralmente um resfriamento abrupto. Essa fratura geralmente ocorre em resfriamento, pois esse provoca tensões de tração na superfície do material e, como vimos nos capítulos anteriores, os materiais cerâmicos são menos resistentes a esforços de tração do que de compressão.

O processo do choque térmico será função das duas propriedades dos materiais cerâmicos estudados anteriormente: a expansão térmica e a condutividade térmica. Como elas influenciam no choque térmico será visto adiante.

O processo de fratura, ou trincamento, por choque térmico ocorre de dois modos: por **expansão limitada do material** (confinada) e por **resfriamento rápido**. No último caso, o que teremos é um gradiente de temperatura no interior do material que leva ao choque térmico.

No caso de expansão térmica confinada do material, o que ocorre (Figura 12.6) é que o material, quando impedido de expandir em uma ou mais dimensões e submetido a temperaturas elevadas, acaba expandindo contra as paredes confinadas, gerando esforços de compressão. Se esses esforços de compressão forem superiores à resistência mecânica do material, ele fraturará. Esse processo é similar à compressão do material, após expansão livre, até as suas dimensões iniciais.

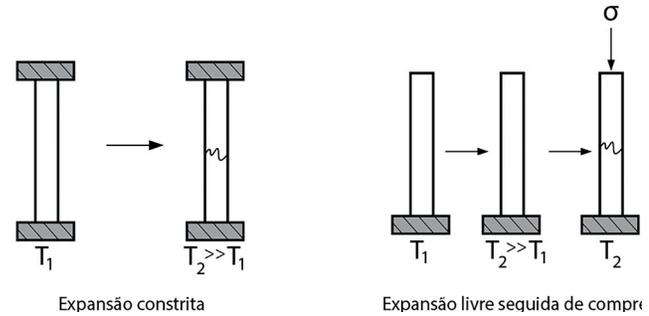


Figura 12.6 - Processo esquemático de choque térmico por confinamento (Adaptado de Callister, 2008)

No processo de choque térmico por resfriamento rápido, temos o material livre, não confinado, com o trincamento, ou fratura do material, ocorrendo devido à rápida mudança de temperatura do material. No caso mais propício à fratura, teremos o resfriamento do material. E devido ao resfriamento rápido e à baixa condutividade térmica do material, teremos um gradiente de temperatura no interior do material, desde uma superfície fria na superfície até o interior ainda quente.

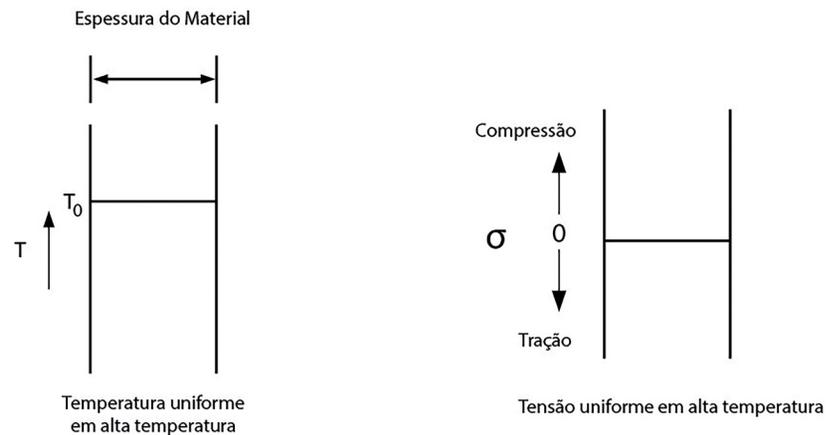


Figura 12.7 - Distribuição de temperatura e tensões no interior de um material em equilíbrio de temperaturas (Adaptado de Callister, 2008)

No esquema da Figura 12.7, temos que o material, quando em equilíbrio de temperatura (T_0) entre interior e superfície (linha reta horizontal no diagrama de temperatura), não terá tensões nem de tração nem de compressão, o que é mostrado esquematicamente na figura como uma linha reta horizontal no valor 0 (zero).

Ao submetermos o material a um resfriamento rápido, não teremos mais a mesma temperatura no interior e na superfície do material. Portanto, será gerado um gradiente de temperatura que será função da condutividade térmica da cerâmica. Quanto maior a condutividade, menor o gradiente obtido.

Desse modo, na Figura 12.8, o gradiente de temperatura é exemplificado esquematicamente como uma parábola, com temperatura inferiores à temperatura inicial T_0 . Esse gradiente de temperatura gera mudança nas dimensões do material devido à expansão térmica. Ou seja, a superfície se contrai devido à temperatura inferior, e o interior ou permanece nas mesmas dimensões, ou possui dimensões maiores do que a superfície.

Essa diferença dimensional, provocada pela expansão térmica, gera tensões de tração na superfície, pois a superfície tenta reduzir de tamanho e é impedida pelo material do interior, gerando tensões de tração. E o contrário ocorre no interior, pois o interior é comprimido pelo material da superfície, gerando tensões de compressão.

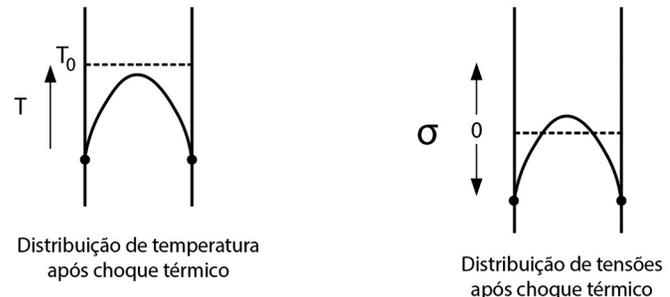


Figura 12.8 - Distribuição de temperatura e tensões no interior de um material submetido a choque térmico em resfriamento (Adaptado de Callister, 2008)

Como os materiais cerâmicos possuem resistência mecânica à tração inferior à resistência mecânica à compressão (cerca de 10 vezes), o material tende a fraturar a partir da superfície do material cerâmico. Além disso, os materiais cerâmicos normalmente possuem falhas na superfície, como poros, riscos e trincas, que funcionam como concentradores de tensão e reduzem a resistência mecânica do material.

No caso de choque térmico por aquecimento, as tensões na superfície e no interior se invertem. Ou seja, teremos, no choque térmico por aquecimento, tensões de compressão na superfície e tensões de tração no interior, local onde existem menor quantidade de defeitos do que na superfície, o que leva a uma maior resistência dos materiais cerâmicos ao choque térmico em aquecimento do que em resfriamento.

Desta forma, podemos concluir que o choque térmico dependerá de uma série de fatores, como condutividade térmica, expansão térmica, geometria do material (que pode concentrar tensões), tenacidade do material, acabamento superficial, entre outros.

XIII

**PROPIEDADES
BIOLÓGICAS**

No presente capítulo serão apresentadas as propriedades biológicas de materiais cerâmicos, restringindo-se aos biomateriais cerâmicos, materiais para interação fisiológica. Será feita uma revisão dos principais conceitos envolvendo os biomateriais, com ênfase nas biocerâmicas, sendo descritas as principais biocerâmicas em uso e os aspectos de biocompatibilidade e bioatividade desses materiais.

13.1 BIOMATERIAL

Os biomateriais podem ser definidos como substâncias de origens naturais ou sintéticas que são toleradas de forma transitória ou permanente pelos diversos tecidos que constituem os órgãos dos seres vivos. Eles são utilizados como um todo ou parte de um sistema que trata, restaura ou substitui algum tecido, órgão ou função do corpo (Mirtchi *et al.*, 1989), ou ainda como um material não viável utilizado em um dispositivo médico, com intenção de interagir com sistemas biológicos (Williams, 1987).

Vários são os critérios que um material precisa atender para ser enquadrado como um biomaterial. Segundo a Conferência de Consenso em Biomateriais para aplicações clínicas de 1982 entende-se por biomaterial:

Toda substância (com exceção de drogas) ou combinação de substâncias, de origem sintética ou natural, que durante um período de tempo indeterminado é empregado como um todo ou parte integrante de um sistema para tratamento, ampliação ou substituição de quaisquer tecidos, órgãos ou funções corporais. (Williams, 1987, p. 2)

Isto significa que, no sentido mais amplo, são enquadrados nessa categoria todos os materiais empregados na medicina, odontologia, medicina veterinária e farmacologia, além daqueles que entram na forma de implantes em contato direto com o tecido do corpo.

Uma definição prática é dada por Park, segundo o qual os “biomateriais são tudo que, de modo contínuo ou intermitente, entram em contato com fluidos corpóreos, mesmo que estejam localizados fora do corpo” (Park, 1979, p. 01). Assim, marca-passos, pinos e placas de fixação externas não são considerados biomateriais; bisturis, lâminas e demais instrumentos cirúrgicos, ao contrário, são considerados.

13.1.1 APLICAÇÕES DOS BIOMATERIAIS

Os principais avanços no campo dos biomateriais têm ocorrido principalmente devido ao aumento do número de pacientes, gerado pelo aumento da população e da expectativa de vida. O aumento da expectativa de vida aumenta o número de pacientes nos hospitais em função principalmente da ocorrência de osteoporose e de acidentes nos meios de transporte.

No mundo todo, 200 milhões de pessoas sofrem de osteoporose. Doença atinge, no Brasil, cerca de 10 milhões de pessoas, sendo que 21% das mulheres têm forte propensão ou sofrem da enfermidade, número igual ao obtido nos Estados Unidos e na Europa. No Brasil, apenas um terço dos doentes é diagnosticado e só um em cada cinco recebem tratamento.

Além disso, o aumento do número de pacientes nos hospitais está diretamente correlacionado ao aumento do número de veículos de transporte, gerando aumento no número de acidentes com lesões graves. Também o desenvolvimento das técnicas cirúrgicas tem aumentado a demanda por próteses, implantes e equipamentos médicos.

13.1.2 BIOCOMPATIBILIDADE E BIOFUNCIONALIDADE

Biocompatibilidade significa que o material e seus possíveis produtos de degradação devem ser tolerados pelos tecidos envoltórios e não devem causar prejuízos ao organismo a curto e longo prazo.

Para que um material seja aceito clinicamente como um material de implante, ele precisa atender a alguns requisitos fundamentais:

- O material deve ser biocompatível, ou seja, a sua presença não deve causar efeitos nocivos no local do implante ou no sistema biológico;
- Os tecidos não devem causar a degradação do material, como a corrosão em metais, ou, pelo menos, causar degradação de forma tolerável;
- O material deve ser biofuncional, ou seja, deve ter as características mecânicas adequadas para cumprir a função desejada, pelo tempo desejado;
- O material deve ser esterilizável.

Paralelamente à biocompatibilidade, é importante que o implante permita o desempenho imediato e com êxito da função específica (estática e dinâmica) da parte do corpo que está sendo substituída. Essa habilidade está embutida no conceito de biofuncionalidade (Ravaglioli; Krajewski, 1992). Nesse conceito estão incorporados, também, os problemas associados a degradação química dos materiais, visto que o meio fisiológico pode ser bastante agressivo, mesmo aos materiais considerados extremamente inertes quimicamente, levando à redução da eficiência do implante.

13.1.3 CLASSIFICAÇÃO DOS BIOMATERIAIS

Os biomateriais podem ser classificados de acordo com o seu comportamento fisiológico em:

Biotoleráveis, que são os materiais apenas tolerados pelo organismo, sendo isolados dos tecidos adjacentes através da formação de camada envoltória de tecido fibroso. Essa camada é induzida pela liberação compostos químicos, íons, produtos de corrosão e

outros por parte do material implantado. Quanto maior a espessura da camada de tecido fibroso formada, menor a tolerabilidade dos tecidos ao material. Os materiais biotoleráveis são praticamente todos os polímeros sintéticos, assim como a grande maioria dos metais.

Bioinerte, que são os materiais também tolerados pelo organismo, mas em que a formação de envoltório fibroso é mínimo, praticamente inexistente. O material não libera nenhum tipo de componente ou, mais realisticamente, libera em quantidade mínimas. A quantidade de células fagocitárias na interface é mínima, a resposta fagocítica será passageira e uma fina cápsula tomará lugar após o implante. Em alguns casos, essa camada é praticamente imperceptível. Os materiais bioinertes mais utilizados são alumina, zircônia, titânio, ligas de titânio e carbono.

Bioativos, que são os materiais em que ocorrem ligações de natureza química entre material e tecido ósseo (osteointegração). Em função da similaridade química entre estes materiais e a parte mineral óssea, os tecidos ósseos se ligam a estes materiais, permitindo a osteocondução através do recobrimento por células ósseas. Os principais materiais dessa classe são os vidros e as vitro-cerâmicas à base de fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita e os compostos de fosfato de cálcio.

Reabsorvíveis, que são materiais que, após certo período de tempo em contato com os tecidos, acabam sendo degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo. Tais materiais são extremamente interessantes em aplicações clínicas, pois uma nova intervenção cirúrgica para a retirada do material de implante ser desnecessária. Os principais exemplos destes materiais são o fosfato tricálcico (TCP) e o poli(ácido láctico).

13.2 BIOMATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos foram utilizados pela primeira vez como biomateriais por volta dos anos 1960. Inicialmente a atenção era voltada para o desenvolvimento de materiais cerâmicos que provocassem uma mínima ou nenhuma reação do tecido, características típicas destes materiais em meios agressivos. Mas, com o decorrer do tempo e o aumento do conhecimento na área dos materiais cerâmicos, gerou-se uma proposta conceitualmente oposta: as biocerâmicas deveriam provocar reações de formação de tecido e, se possível, com a formação de uma ligação íntima entre a cerâmica e os tecidos. Exemplos de aplicações clínicas de biocerâmicas são mostrados na Figura 13.1.

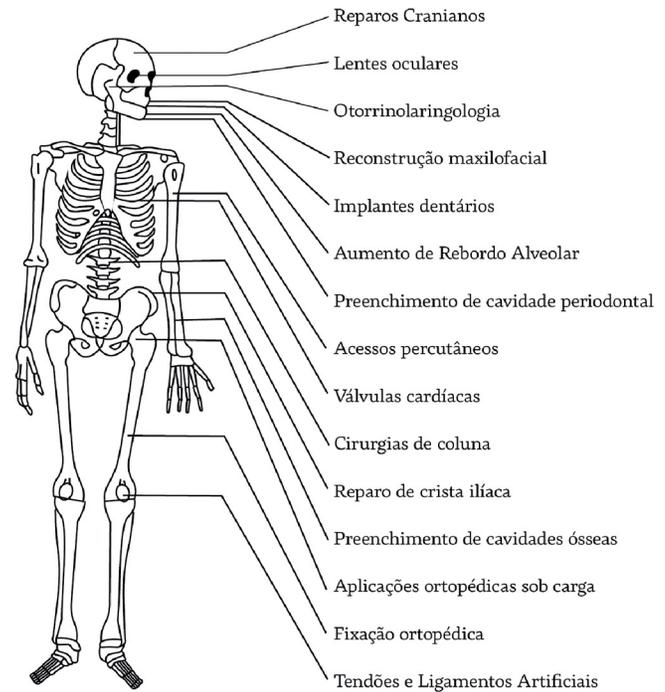
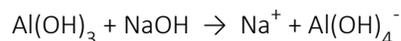


Figura 13.1 - Aplicações clínicas das biocerâmicas (Adaptado de Hench, 1998)

13.2.1 ALUMINA

A obtenção da alumina (Al_2O_3) é feita através de hidróxidos de alumínio contidos em minérios, principalmente a bauxita que, além de hidróxido de alumínio, contém ferro na forma de óxidos, hidróxidos e quartzo. O método mais utilizado comercialmente para a obtenção de alumina é o processo Bayer, que consiste na moagem da bauxita e na digestão em solução de hidróxido de sódio, o que permite a separação do hidróxido de alumínio na forma de aluminato de sódio, que é solúvel nesta solução aquosa a quente.



Os demais componentes da bauxita são então separados por sedimentação, obtendo-se o rejeito denominado lama vermelha. Após a digestão e separação da lama vermelha, a solução saturada com aluminato de sódio é adicionada de grãos sementes de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), o que faz com que todo o aluminato se precipite na forma desse hidróxido. O tamanho dos grãos sementes, além das condições de precipitação, são fundamentais na obtenção de distribuição de tamanho de partículas do hidróxido de alumínio. O material precipitado é então separado, lavado para eliminação de sódio e calcinado para obtenção do óxido de alumínio com pureza de cerca de 99%.

A calcinação da alumina para utilização como matéria-prima cerâmica ocorre a cerca de 1200°C , o que também ajuda na redução do teor de Na_2O do material. Na verdade, a temperatura de calcinação da alumina pode ser reduzida pela utilização de mineralizadores (principalmente fluoretos), que permitem a transformação do hidróxido de alumínio em alumina (fase α) em temperaturas mais reduzidas. Entretanto, a adição de mineralizadores durante a etapa de calcinação pode comprometer as características do material após sinterização, como densidade e tamanho de grão, o que demonstra a necessidade de utilização de aluminas com características adequadas ao uso pretendido.

Nesse contexto, a alumina (Al_2O_3) densa e policristalina é utilizada principalmente como ponto de apoio de carga em próteses de quadril e implantes dentais (implantes intraósseos para fixação de dentes artificiais) (Figuras 13.2 e 13.3), em função da combinação da combinação da resistência à corrosão, boa biocompatibilidade (bioinerte), alta resistência a abrasão e alta resistência mecânica à compressão. As propriedades da alumina policristalina são normalizadas pela ISO (International Standards Organization) (ISO 6474) sendo resumidas em:

% de $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 99,50$

% $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} < 0,1$

Densidade (g/cm^3) $\geq 3,90$

Tamanho médio de grão (μm) < 7

Dureza Vickers(HV) > 2000

Módulo de Ruptura a Flexão (MPa) > 400

Deve-se notar que apenas as características físico-químicas são normalizadas, ou seja, aquelas que visam garantir o desempenho do material quando submetido às condições de uso. Dessa forma, a composição química da alumina para utilização como material de implante visa prevenir a utilização excessiva de auxiliares de sinterização que podem comprometer as propriedades mecânicas do material, principalmente as características de resistência à fadiga em um meio tão agressivo como o meio fisiológico. Além disso, pode também gerar um aumento do tamanho dos grãos do material, comprometendo a resistência mecânica, uma vez que é diretamente relacionada com o tamanho de grão:

$$\sigma_f \propto d^{-1/2}$$

onde σ_f é a tensão de fratura e d é o diâmetro dos grãos. Essa relação está ligada ao fato de que a propagação de trincas em materiais cerâmicos é feita principalmente através do contorno de grão, em função das altas energias de ligação entre os átomos no interior dos grãos e da concentração de defeitos junto ao contorno de grão.

Quanto maior a quantidade de contornos, maior o caminho a ser percorrido pelas trincas, e maior a quantidade de energia que pode ser dispersa, aumentando, assim, a resistência mecânica do material.

A utilização de cerâmicas de alumina de elevado desempenho, visando prevenir falhas ao longo do tempo, é extremamente importante em próteses ortopédicas, uma vez que as cirurgias de revisão destes materiais são extremamente traumáticas, além do fato de que pessoas mais idosas apresentam maiores riscos de vida quando submetidas a intervenções cirúrgicas.



Figura 13.2 - Implantes ortopédicos e dentários BioloX® e DensiloX® que utilizam Alumina(Al_2O_3) policristalina como material bionerte (BioloX, [s.d.]) (DensiloX, [s.d.]

As cerâmicas de alumina utilizadas em próteses de quadril devem ser polidas conjuntamente (esfera e acetábulo) para permitir um elevado grau de esfericidade e baixo coeficiente de fricção entre as duas superfícies. A presença de grãos de alumina grandes ($> 4 \mu\text{m}$) e com distribuições irregulares de tamanho de grão afetam fortemente o coeficiente de fricção e as características de abrasão, favorecendo o arrancamento dos grãos. O coeficiente de atrito das superfícies alumina-alumina tende a diminuir com o tempo, chegando a valores muito próximos aos da articulação natural que é cerca de 10 vezes menor do que as superfícies metal-polietileno, materiais de uso mais comum em próteses de quadril (Figura 13.3). Este fato deve à elevada energia superficial da alumina que permite a adsorção de moléculas biológicas. Essas moléculas funcionam como um recobrimento líquido das superfícies, diminuindo o contato direto das superfícies.

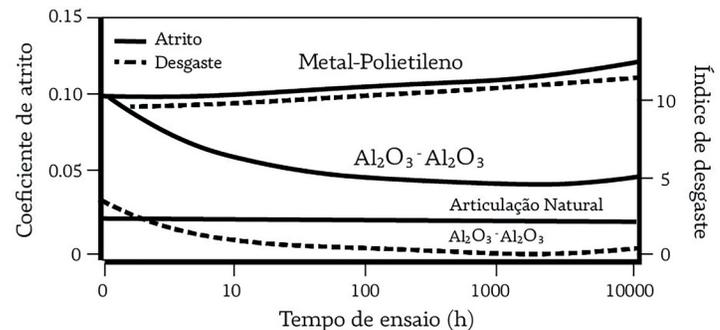


Figura 13.3 - Variação do coeficiente de atrito e do desgaste para Alumina-Alumina versus Metal-Polietileno em prótese total de quadril (teste in vitro) (Adaptado de Hench, 1998)

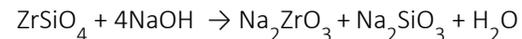
Existem ainda outras aplicações, não tão extensamente utilizadas, para a alumina densa policristalina, além de implantes intraósseos em odontologia e em próteses de quadril em ortopedia: juntas de tornozelo, cotovelo, ombro, pulso e dedos; em cranioplastia e na reconstrução das paredes orbitais; em implantes cocleares

no caso de surdez profunda; em reconstrução bucomaxilofacial; na substituição de ossículos do ouvido médio entre outras.

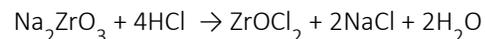
Também existem aplicações para alumina monocristalina (safira) como biomaterial, uma vez que essa apresenta resistência mecânica cerca de 3 vezes superior à alumina policristalina, além das características da alumina policristalina de biocompatibilidade. Entretanto, os custos de produção e os tamanhos relativamente reduzidos das peças produzidas inviabilizam a sua utilização mais extensa. A safira encontra aplicações em odontologia, principalmente, como implante intraósseo. A utilização de pinos para a colocação de dentes artificiais de alumina policristalina se encontra em desuso atualmente em virtude da utilização de ligas de titânio para este fim, além do inconveniente das cerâmicas de alumina serem frágeis, característica inerente aos materiais cerâmicos, o que provoca inúmeros problemas de fratura.

13.2.2 ZIRCÔNIA

A zircônia (ZrO_2) é obtida principalmente a partir do silicato de zircônio ($ZrSiO_4$ -zirconita). A obtenção da zircônia a partir da zirconita é feita através de métodos químicos, como a cloração, a fusão cálcica e a fusão alcalina, sendo esta última a mais utilizada, em que a zirconita reage a temperatura de 700 °C com hidróxido de sódio, formando zirconato de sódio (Na_2ZrO_3) e silicato de sódio (Na_2SiO_3).



O silicato de sódio é eliminado por lixiviação, uma vez que esse é solúvel em água. O zirconato de sódio resultante é então solubilizado pela reação com ácido clorídrico, formando oxicloreto de zirconila ($ZrOCl_2$), restando ainda em solução cloreto de sódio ($NaCl$).



O oxiclureto de zirconila é então purificado e dissolvido em água e, através da adição de hidróxido de amônia, precipita-se hidróxido de zircônio, sendo então calcinado a aproximadamente 950 °C, obtendo-se zircônia na fase monoclinica.

A zircônia exibe três formas polimórficas: a monocinica, a tetragonal e a cúbica. A fase monoclinica é estável até 1170 °C, transformando-se então em tetragonal, passando para o sistema cúbico a 2370 °C, sendo estável até a fusão a 2680 °C.

A transformação tetragonal-monocinica ocorre por um processo de cisalhamento, sem ocorrência de difusão ou quebra de ligações, ocorrendo instantaneamente, sob uma faixa de temperatura entre 950°C e 850°C, sendo esta denominada transformação martensítica, ocorrendo uma variação de volume de aproximadamente 3%. Nem todas as partículas de ZrO_2 transformam-se, sendo que as partículas maiores tem maior possibilidades de transformarem-se, restando partículas menores não transformadas.

Este comportamento de transformação martensítica das partículas de zircônia é o responsável pela tenacificação das cerâmicas a base de zircônia, que é resultado de dois mecanismos principais envolvidos:

1. Tenacificação por transformação induzida por tensão, que ocorre quando uma trinca imprime seu campo de tensões às partículas de ZrO_2 retidas sob forma tetragonal na matriz monoclinica, fazendo com que essas se transformem e imprimam energia contrária à propagação da trinca durante este processo, na zona próxima à trinca (r). (Figura 4).
2. Nucleação de microtrincas devido à transformação espontânea durante o resfriamento, o que permite a deflecção de trincas propagantes, aumentando o percurso destas, com o conseqüente aumento da energia necessária para a propagação catastrófica das trincas.

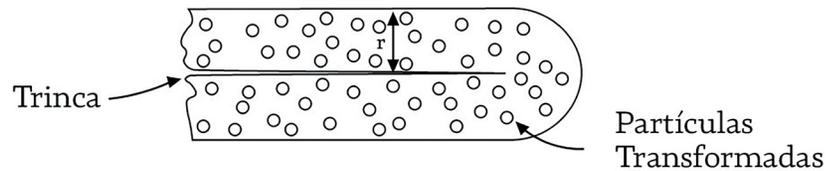


Figura 13.4 - Esquema do processo de tenacificação induzida por tensão em zircônia

A estabilização da zircônia na fase cúbica em temperatura ambiente até a temperatura de fusão é feita através da adição de óxidos estabilizantes como MgO, CaO, Y_2O_3 e CeO_2 . Porém, se a quantidade de óxidos estabilizantes for insuficiente, a temperatura de transformação tetragonal-monoclínica diminui ou obtêm-se uma zircônia parcialmente estabilizada.

No sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$, a região de maior importância tecnológica é entre 0 e 5% em mol de Y_2O_3 , no qual a fase tetragonal a alta temperatura transforma-se em monoclínica durante o resfriamento. Entretanto, o aspecto mais importante desse sistema é a redução da temperatura de transformação tetragonal-monoclínica com o aumento da quantidade de Y_2O_3 . Este material é conhecido como zircônia totalmente estabilizada (TZP).

No sistema $ZrO_2 - MgO$, a região de maior importância tecnológica é entre 8,1 e 11,3% em mol de MgO, no qual se pode obter um material com matriz de zircônia cúbica com precipitados de zircônia tetragonal, que podem transformar-se em monoclínica no resfriamento. Este material é conhecido como zircônia parcialmente estabilizada por magnésia (Mg-PSZ).

A zircônia (ZrO_2) é também um material extremamente inerte em meios fisiológicos como a alumina, com a vantagem de possuir ainda uma maior tenacidade à fratura, maior resistência mecânica à flexão e menor módulo de elasticidade. Os tipos utilizados de zircônia para implantes são de dois tipos básicos: zircônia tetragonal estabilizada com ítria (TZP) e zircônia parcialmente

estabilizada com magnésia (Mg-PSZ). A Tabela 13.1 apresenta, comparativamente, as propriedades de cerâmicas de alumina e zircônia usadas em implantes.

Tabela 13.1. Propriedades de alumina e zircônia utilizadas para implantes (Adaptado de Hench, 1993)

Propriedade	Unidade	Al ₂ O ₃	TZP	Mg-PSZ
Pureza	%	> 99,7	97	96,5
Y ₂ O ₃ /MgO	%	<0,3	3 mol	3,4
Densidade	g/cm ³	3,98	6,05	5,72
Tamanho de grão (médio)	μm	3,6	0,2-0,4	0,42
Resistência à flexão	MPa	595	1.000	800
Resistência à compressão	MPa	4.250	2.000	1.850
Módulo de Young	GPa	400	150	208
Dureza	HV	2.400	1.200	1.120
Tenacidade à fratura K _{IC}	MPa/m ^{1/2}	5	7	8

A zircônia seria um candidato natural a substituir a alumina em aplicações onde o material seja solicitado a cargas e abrasão, como seria o caso das esferas e acetábulo dos implantes de quadril. Entretanto, a zircônia ainda é um material ainda sujeito a controvérsias sobre sua utilização. Tais controvérsias dizem respeito a três aspectos: 1) possível redução da resistência do material quando submetido a meios fisiológicos; 2) desgaste mais acentuado quando em meio fisiológico e 3) radioatividade do material.

A zircônia, além disto, apresenta elementos radioativos como contaminantes, tais quais urânio e tório, elementos estes com alta meia-vida e difíceis de serem separados da zircônia. Apesar dos níveis de radiação serem baixos, existem preocupações quanto aos

seus efeitos de longo prazo, havendo a necessidade de estudos mais profundos e de longo prazo.

Atualmente, já existem fornecedores de zircônia com baixos teores de elementos radioativos contaminantes, o que permitiu o aumento da produção de outros materiais como facas, lâminas, rolamentos e existem projetos industriais para produção de zircônia como elemento articular em próteses de quadril e fêmur. Na verdade, a zircônia já foi anteriormente produzida como material articular, notadamente esfera articular em próteses de quadril. No entanto, devido a um problema com o lote de produção, em que aproximadamente 80% das próteses implantadas com esfera de zircônia sofreram fratura, o material foi inviabilizado comercialmente, mas poderá ser retomado em breve, após décadas de banimento comercial.

13.2.3 HIDROXIAPATITA

Hidroxiapatita é um fosfato de cálcio hidratado, componente majoritário (cerca de 95%) da fase mineral dos ossos e dentes humanos. A fórmula química da Hidroxiapatita é representada por: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

A palavra hidroxiapatita é formada pela junção das palavras *hidroxi* e *apatita*. Hidroxi refere-se ao grupo hidroxila (OH) e apatita é um nome mineral. A palavra apatita vem do grego e significa "decepciono", por ela ser confundida com turmalina, berilo e outras. A hidroxiapatita é o material utilizado pelos vertebrados para compor o esqueleto devido à sua capacidade de atuar como reserva de cálcio e fósforo. Além disso, a hidroxiapatita biológica é ainda composta por íons em concentrações diversas, tais como: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , CO_3^{2-} etc., permitindo o controle desses importantes íons nos líquidos corporais através da sua liberação ou armazenamento.

A solubilidade da hidroxiapatita sintética é extremamente baixa, sendo que, para hidroxiapatita sinterizada, a taxa de solubilidade em tecido subcutâneo é cerca de 0,1 mg/ano (Aoki, 1991). Entretanto, a hidroxiapatita pode apresentar-se em diferentes formas, porosidade, tamanho de cristal, cristalinidade, defeitos cristalinos, entre outros, o que interfere diretamente na solubilidade e capacidade de absorção pelo organismo do material. Assim, é possível obter-se hidroxiapatita desde praticamente não absorvível até totalmente absorvível em meio fisiológico em função dos diferentes métodos e condições de obtenção. A figura 13.5 ilustra este comportamento diferenciado de dois tipos de hidroxiapatita.

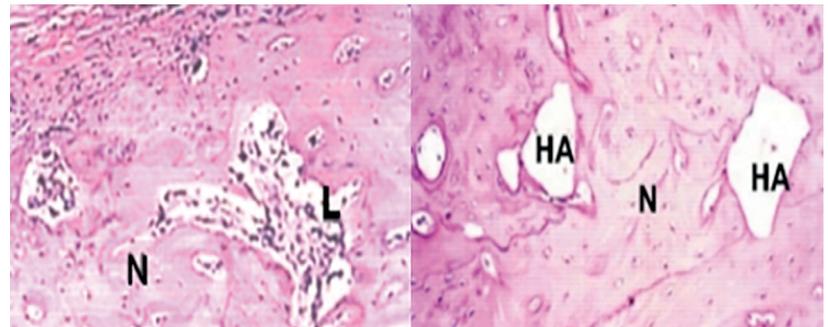


Figura 13.5 - Comportamento biológico diferenciado de duas hidroxiapatitas implantadas em arco zigomático de rato: desenvolvida pelo Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (esquerda, 30 dias) totalmente absorvida, e Interpore 200° (direita, 60 dias), apresentando material não solubilizado. Espaços lacunares (L); corpo ósseo novo (N); resíduos do material implantado (HA). HE, Nikon, 200X.

Devido à similaridade química da hidroxiapatita com a fase mineral dos tecidos ósseos, a hidroxiapatita é um dos materiais mais biocompatíveis conhecidos, favorecendo o crescimento ósseo para os locais em que ela se encontra (osteocondutor). Além disso, estabelece ligações de natureza química entre a hidroxiapatita e o tecido ósseo (bioativo), permitindo a proliferação de fibroblastos,

osteoblastos e outras células ósseas. As células não distinguem entre a hidroxiapatita e a superfície óssea, o que indica a grande similaridade química superficial. A superfície da hidroxiapatita permite a interação de ligações do tipo dipolo, fazendo com que moléculas de água e, também, proteínas e colágeno sejam adsorvidas na superfície induzindo, assim, a regeneração tecidual. A hidroxiapatita na forma de pó pode ser obtida por diferentes métodos (Aoki, 1991):

Métodos Via Úmida

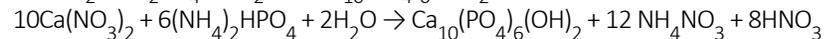
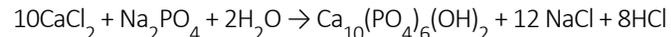
1 – Reação ácido-base



Produto: pó, partículas pequenas (< 1µm)

cristalinidade similar aos tecidos naturais (baixa cristalinidade)

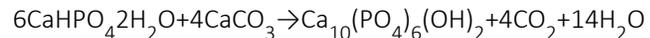
2 – Reação entre **sais de fosfato e cálcio**



Produto: pó, partículas pequenas (< 10µm)

cristalinidade similar aos tecidos naturais (baixa cristalinidade)

Métodos Via Seca



T > 900°C

Produto: pó

alta cristalinidade

Método Hidrotermal

Método idêntico ao via úmida sob pressão e temperatura

Produto: conformado, pó nanométrico ou milimétrico possível a obtenção de materiais com porosidade (hidroxiapatita de coral)

Na Figura 13.6, são apresentados dois tipos de hidroxiapatita na forma de grânulos obtidas a partir de diferentes métodos, o que permite prever comportamentos biológicos diferenciados.



Figura 13.6 - Hidroxiapatitas em pó granuladas em forma comercial: BlueBone® (esquerda) e Osteogen® (direita), destinadas principalmente a aplicações em odontologia (BlueBone [...], [s.d.]) (Osteogen [...], [s.d.])

A partir dos diferentes pós é possível a obtenção de diversas morfologias e formatos de materiais, de densos até materiais extremamente porosos, os quais incluem técnicas de processamento cerâmico tradicionais e avançadas como: prensagem, colagem de barbotina, gel-casting, injeção, tape-casting, sol-gel etc.

As principais aplicações da hidroxiapatita são: reparo de defeitos ósseos em aplicações odontológicas e ortopédicas; aumento de rebordo alveolar; coadjuvante na colocação de implantes metálicos; regeneração guiada de tecidos ósseos; reconstrução buco-maxilo-facial; equipamentos percutâneos; reparo e substituição de paredes orbitais; substituição do globo-ocular; recobrimento de implantes metálicos.

Do ponto de vista de resistência mecânica, em decorrência das distintas solicitações de um implante ósseo, até o momento não se conseguiu desenvolver um material que supere ou ao menos se iguale às ligas metálicas de grau cirúrgico. Para combinar a resistência mecânica dos materiais bioinertes, ou biotoleráveis, com a bioatividade dos materiais bioativos, existem duas maneiras.

A primeira consiste na preparação de materiais compostos ou compósitos, nos quais o material bioativo está homogeneamente disperso em uma matriz resistente do material bioinerte ou biotolerável. Essa forma apresenta, como principais dificuldades, a necessidade de obter uma boa união interfacial entre o componente bioativo e a matriz inerte (ou biotolerável) para evitar a concentração de defeitos na interface que conduziriam a falha do material. Ainda mais, a superfície do compósito possuiria áreas bioativas e áreas inertes que provocariam um comportamento diferenciado do tecido ósseo em contato com ele.

A segunda possibilidade consiste em recobrir o material bioinerte, ou biotolerável de boa resistência mecânica, com uma camada bioativa através da deposição de um material bioativo. Neste caso, novamente a principal dificuldade consiste em obter uma boa união da camada bioativa com o substrato. Além disto, a camada depositada deve ser perfeita, sem poros ou defeitos que permitam a interação dos fluídos do corpo humano e células com o substrato.

De todos os métodos de recobrimento de hidroxiapatita sobre metais, o método de plasma-spray é o único que utilizado para fins comerciais, em decorrência da disponibilidade do equipamento tecnológico a um preço acessível e com produtividade adequada (Figura 13.7).



Figura 13.7 – Recobrimento de implantes metálicos com hidroxiapatita através do método plasma-spray (Vacuum [...], [s.d.]

O método utilizado consiste na injeção de hidroxiapatita em um gás transportador o qual se ioniza, alcançando o estado de plasma ao passar por um arco elétrico estabelecido entre dois eletrodos. Neste estado, o gás alcança temperaturas de até 20.000 °C dentro do arco, que diminuem rapidamente até uns 2.000 a 3.000 °C a 6cm do arco. Nessas condições, o pó de hidroxiapatita, transportado a alta velocidade através do plasma, funde-se parcialmente e se ioniza, sendo projetado nesse estado sobre o substrato metálico, onde sofre um rápido resfriamento. As espessuras finais dos recobrimentos oscilam em geral entre 40 e 100 μm .

O mercado possui uma série de implantes recobertos com hidroxiapatita feitos com esta técnica, principalmente implantes dentários intra-ósseos (Figura 13.8) e hastes das próteses de fêmur, aos quais se atribuí à capacidade de uma rápida e íntima osteointegração. A maioria dos resultados publicados demonstram que os implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita por esta técnica, mostram uma ligação efetiva com o tecido ósseo que conduz a uma rápida estabilização do implante em um curto prazo.



Figura 13.8 - Implante odontológico metálico recoberto com hidroxiapatita (acima) por meio do método plasma-spray (Tapered [...], [s.d.]

As desvantagens da utilização do método de plasma-spray são em virtude de o acoplamento do pó ser feito apenas mecanicamente, não havendo interação com característica química entre hidroxiapatita e superfície metálica, o que pode permitir o descolamento do recobrimento, problema muitas vezes reclamado por dentistas no uso de implantes intraósseos metálicos recobertos com hidroxiapatita.

Outra desvantagem do método diz respeito à decomposição da hidroxiapatita a altas temperaturas, levando à formação, principalmente, de fosfato tricálcico e oxiapatita, materiais com solubilidade superior à hidroxiapatita, o que pode levar à exposição da superfície metálica do implante, além de poderem também comprometer a osteointegração e a estabilização do implante.

Tendo em vista esses problemas, outros métodos de recobrimento tem sido estudados para obtenção de camada de recobrimento de materiais metálicos com hidroxiapatita (Rigo *et al.*, 1996): Íon Sputtering, Métodos Sol-Gel, Eletrolíticos e Biomimético. Dentre esses, o método biomimético apresenta grande potencial para a sua utilização em escala comercial.

O método biomimético consiste em colocar o substrato a ser recoberto em uma solução sintética (SBF) de composição iônica semelhante ao do plasma sanguíneo. Conjuntamente com o substrato coloca-se uma placa de vidro G bioativo distante cerca de 0,5 mm

do substrato. Depois de mantido o sistema durante 7 dias à 36,5 °C, forma-se sobre o substrato uma camada contínua e homogênea de 1 µm de espessura composta por cristalitos de HA biológica muito finos e de aparência fibrosa, alongados na direção do eixo c.

Então, através da reimersão durante 7 dias em uma solução 1,5 vezes mais concentrada do que a primeira se obtém um aumento na espessura da camada de até 15 µm. A caracterização do recobrimento demonstrou que se tratava de CO₃-HA de baixa cristalinidade, muito semelhante à da HA biológica presente no tecido ósseo natural. A figura 13.9 apresenta a superfície de uma liga de titânio recoberta por este método, e demonstrando a grande eficácia na obtenção de camada de hidroxiapatita.

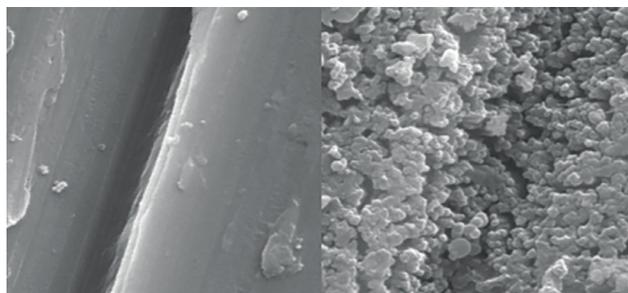


Figura 13.9 – Recobrimento biomimético de hidroxiapatita sobre superfície de titânio, antes (esquerda) e após tratamento (direita). Note o recobrimento mesmo nas paredes e superfície de uma ranhura do material. Microscopia Eletrônica de Varredura. 10.000 X. (Rigo *et al.*, 1996)

Ainda que não existam valores publicados sobre a aderência do recobrimento de HA sobre os metais, há valores publicados para os recobrimentos sobre diferentes substratos poliméricos, que variam entre 4,40 e 0,63 Mpa (Tamahashi *et al.*, 1994).

O procedimento de recobrimentos biomimético não necessita de equipamento tecnológico e os reagentes químicos necessários são de baixo custo. O único inconveniente é a longa duração e a

baixa produtividade, que podem ser superados em escala de produção sem maiores dificuldades. Além disso, o desempenho mecânico e biológico do recobrimento obtido precisa de mais estudos.

Além da hidroxiapatita discutida anteriormente em virtude da sua importância e extensivo uso comercial, existe uma extensa lista de compostos de fosfato de cálcio. Os compostos de fosfato de cálcio são substâncias similares quimicamente às que ocorrem nos processos biológicos, podendo ou não ser utilizadas como biomaterial em decorrência de sua resposta biológica (Tabela 13.2).

Tabela 13.2 – Compostos de fosfato de cálcio avaliados biologicamente (Adaptado de LeGeros, 1991)

Composto	Sigla	Fórmula química	Razão Ca/P	Resposta biológica
Metafosfato de Cálcio	CMP	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,5	Forte atividade macrofágica
Pirofosfato de Cálcio	CPP	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1	Forte atividade macrofágica
Fosfato Dicálcico Anidro	DCP	CaHPO_4	1	Fraca atividade macrofágica
Fosfato Dicálcico Dihidratado	DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	Fraca atividade macrofágica
Fosfato Tricálcico	TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5	Reabsorvível
Fosfato Tetracálcico	TTCP	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2	Reabsorvível
Fosfato Octacálcico	OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33	Reabsorvível
Oxiapatita	OHA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	1,67	Reabsorvível
Hidroxiapatita	HA	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	1,67	Ativo biologicamente

O método de síntese adotado para a obtenção de Hidroxiapatita ou o seu tratamento posterior pode levar, ou não, ao aparecimento de outras fases de compostos de fosfato de cálcio. Estando presente, podem ser detectadas através de difratometria de raios-x. Normalmente estas fases apresentam-se em quantidades pequenas (ao redor de 5%) em compostos comerciais.

Entretanto, cuidados devem ser tomados para controlar a quantidade desses compostos, uma vez que possuem propriedades extremamente diferentes da hidroxiapatita, podendo comprometer a osteocondução, como no caso do surgimento de pirofosfato de cálcio ou metafosfato de cálcio, ou ainda comprometer a integridade e eficiência mecânica do material em função de sua solubilização.

13.2.4 VIDROS BIOATIVOS

Em escala da estrutura atômica, o que distingue os materiais vítreos dos materiais cristalinos é a ausência de periodicidade. Os vidros são normalmente formados pelo resfriamento de um material em um estado líquido a alta temperatura. A taxa de resfriamento é extremamente importante para esses materiais, uma vez que taxas excessivamente lentas permitem o rearranjo dos átomos que se encontram dispersos na fase líquida, provocando a cristalização do material.

Vidros também podem ser formados pela utilização de formadores (normalmente a sílica (SiO_2)) e modificadores da rede cristalina, normalmente íons alcalinos (Na,K). Tais componentes permitem a formação de materiais vítreos devido à ocupação pelos íons alcalinos de sítios aleatórios na estrutura da sílica, o que ocasiona a formação de uma estrutura que não apresenta periodicidade. Outros íons podem ainda ser adicionados a essa estrutura aleatória, permitindo a modificação de suas propriedades.

Biovidro (Bioglass®), desenvolvido em 1971 por Larry Hench, Universidade da Flórida – Gainesville, é o nome dado a uma série de composições de vidros baseados no sistema SiO_2 , Na_2O , CaO , P_2O_5 (Tabela 13.3) e que permitem a ligação do tecido ósseo a esses materiais, através da deposição de uma camada de hidroxicarbonatoapatita (HCA) biológica, que permite a ligação interfacial. A ligação resultante é extremamente resistente, equivalendo ou superando a resistência mecânica do material de implante ou do tecido ligado ao implante.

Tabela 13.3 – Composição química de Biovidros
(% em mol) (Adaptado de Hench, 1993)

Componente	45S5	45S5.4F	#1(S63.5P6)	60SF	49S(gg)	86S(gg)
SiO ₂	46,1	46,1	65,7	60,1	50,0	90,0
Na ₂ O	24,4	24,4	15,0	17,7	0	0
CaO	26,9	16,2	15,5	11,76	46,0	6,0
CaF ₂	0	10,8	0	7,84	0	0
P ₂ O ₅	2,6	2,6	2,6	2,6	4,0	4,0
B ₂ O ₃	0	0	0,4	-	-	-
Al ₂ O ₃	0	0	0,6	-	-	-

Existem 3 fatores que distinguem estes vidros dos vidros tradicionais do sistema Na₂O-CaO-SiO₂: (1) menos de 60% em mol de SiO₂, (2) altas quantidades de Na₂O e CaO e (3) alta relação CaO/P₂O₅. Estas condições tornam a superfície do material extremamente reativa quando exposta a um meio aquoso.

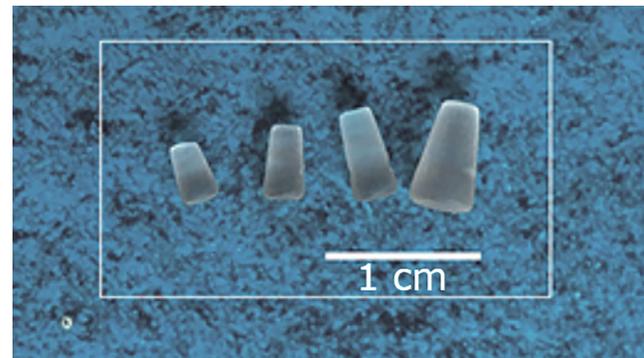


Figura 13.10 – Implante para substituição de óssículos do ouvido médio confeccionados em vidro bioativo (45S5) (Jones *et al.*, 2016)

Na realidade, existem diversos tipos de biovidros estudados, entre eles: biovidros bioativos, cuja atuação foi descrita anteriormente; biovidros inertes, que são encapsulados por tecido fibroso; e biovidros reabsorvíveis, que são reabsorvidos entre 10 e 30 dias após a implantação.

A principal vantagem dos biovidros é sua reação superficial que leva ao ligamento rápido dos tecidos ao implante. A desvantagem é a baixa resistência mecânica, entre 40 e 60 Mpa, para resistência mecânica a flexão, e baixa tenacidade à fratura, o que indica esse material para implante em locais com baixo carregamento, e especialmente para utilização como recobrimento de próteses metálicas, carga em compósitos e na forma de pó.

As principais aplicações dos biovidros são: recomposição do assoalho das orbitas oculares; substituição dos ossículos do ouvido médio (figura 13.10); preenchimento de cavidades; equipamentos percutâneos; tratamento de doença periodontal; recobrimento de próteses de quadril. As aplicações clínicas dos vidros bioativos são basicamente as mesmas da hidroxiapatita.

13.2.5 VITROCERÂMICAS

Vidro pode ser convertido em um compósito vidro-cristal através de tratamentos térmicos, podendo conter vários tipos de fases cristalinas e tamanho de grão controlados. A vitrocerâmica resultante pode ter propriedades superiores ao vidro original e às cerâmicas sinterizadas em função deste controle microestrutural.

Foi pensando neste fato que E. Pfeil e H. Brömer, utilizando as informações publicadas por Hench e colaboradores, em 1971, a respeito do desenvolvimento dos vidros bioativos e sua interação com os tecidos corpóreos, desenvolveram novas composições de vidros e vitrocerâmicas. Eles deram o nome Ceravitalc para

designar um número de diferentes composições de vidros e vitrocerâmicas. Algumas composições de vitrocerâmicas são apresentadas na Tabela 13.4.

Tabela 13.4 - Composição química de vitrocerâmicas Ceravital® (% em massa) (Adaptado de Hench, 1993)

Componente	KGS	KGy213	KG Cera	Mina 13
SiO ₂	46	38	46,2	46
Na ₂ O	5	4	4,8	0
CaO	33	33	20,2	33
Ca(PO ₃) ₂	16	13,5	25,5	16
MgO	-		2,9	5
K ₂ O	-		0,4	-
Ta ₂ O ₃ /TiO ₂	-	6,5	-	-
Al ₂ O ₃	-	7	-	-

Esses materiais foram inicialmente considerados para aplicação em locais solicitados por cargas, para a substituição de ossos e dentes. Entretanto, as propriedades mecânicas obtidas não foram compatíveis para esta finalidade, restringindo-se praticamente às mesmas aplicações dos vidros bioativos.

Outro tipo de vitrocerâmica desenvolvida com o intuito de permitir que o material pudesse ser usinado é baseada em compósitos que contêm uma fase com apatita ou que permita a formação de uma camada de apatita na superfície do material, e uma fase que possibilite a usinagem do material, como mica (Bioverit®) ou wollastonita (Cerabone® A-W). A composição química desses materiais é mostrada na Tabela 13.5.

Tabela 13.5 – Composição química de vitrocerâmicas
(% em massa) (Adaptado de Hench, 1993)

Componente	A/W	Bioverit I
SiO ₂	34,2	29,5-50
P ₂ O ₅	16,3	8-18
Na ₂ O/K ₂ O	-	5,5-9,5
CaO	44,9	13-28
CaF ₂	0,5	-
MgO	4,6	6-28
F	-	2,5-7
TiO ₂	-	Adições
Al ₂ O ₃	-	0-19,5

Essas vitrocerâmicas podem ser usinadas facilmente através da utilização de ferramentas diamantadas. As propriedades mecânicas destes materiais também são bastante satisfatórias, estando ao redor de 200 MPa de resistência mecânica à flexão que é maior do que a resistência à flexão do osso cortical humano (cerca de 160 MPa) e maior do que a resistência mecânica à flexão de vitrocerâmicas contendo apenas precipitados de apatita (de 70 a 90 MPa).

As características mecânicas superiores desses materiais permitem a sua utilização em locais solicitados por cargas, por exemplo: vértebras artificiais, espaçadores intervertebrais, espaçadores ilíacos, além das aplicações de baixo carregamento (Figura 13.11).

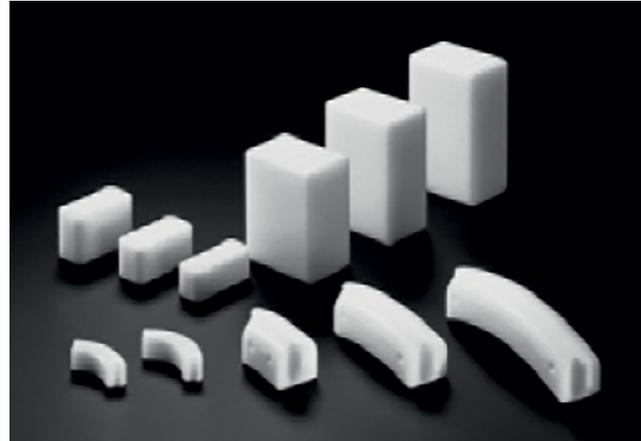


Figura 13.11 – Implantes de vitrocerâmicas A/W para utilização em ortopedia: prótese vertebral, prótese de crista íliaca, espaçadores intervertebrais e espaçadores para laminoplastia (Hench, 1998)

13.2.6 CARBONO

Três tipos de carbono são utilizados em equipamentos médicos: carbono pirolítico, carbono vítreo e carbono depositado por vapor. Com exceção do carbono pirolítico co-depositado com sílica, todos os materiais de carbono de uso clínico são constituídos por carbono puro. Adições de cerca de 20% de sílica ao carbono pirolítico não têm demonstrado alterar a biocompatibilidade do material.

Contrastando com o grafite, os carbonos utilizados em equipamentos médicos têm um empilhamento desordenado, não havendo orientação preferencial dos cristalitos, sendo assim as propriedades são as mesmas em todas as direções (isotrópico). As fortes ligações covalentes C-C propiciam a esses materiais uma alta resistência mecânica à tração, e a presença de fracas ligações (secundárias) entre as camadas de carbono, permitem deformações a baixos valores de tensão.

Carbono pirolítico é obtido através de deposição de estruturas isotrópicas de carbono sobre um substrato através de um leito fluidizado. O leito fluidizado é formado através da pirólise de hidrocarbonetos (normalmente metano) em temperatura na faixa de 1000 a 2500 °C, que produz camadas de carbono de até 1 mm de espessura sobre o substrato. As estruturas formadas em temperaturas inferiores a 1500 °C são as que tem mais sido utilizadas em bioengenharia, sendo nomeadas por LTI – *low temperature isotropic carbon*.

Carbono vítreo tem essa denominação em virtude de sua aparência negra brilhante e por sua fratura concoidal, semelhantes aos materiais vítreos. Entretanto, não se trata de um material vítreo, mas de um material cristalino com reduzido tamanho de grão. Sua obtenção é através do aquecimento controlado de corpos poliméricos, permitindo a saída de materiais voláteis.

O carbono depositado por vapor é obtido através da evaporação de átomos de carbono de uma fonte de carbono aquecido e condensados sobre um substrato cerâmico, metálico ou polimérico. A espessura desses recobrimentos em geral é de cerca de 1 µm. A vantagem deste processo é que ele não modifica a topografia ou as propriedades do substrato e ainda confere biocompatibilidade ao material.

As propriedades mecânicas dos vários tipos de carbono são intimamente relacionadas às suas microestruturas. Em um carbono isotrópico, é possível a obtenção de materiais com baixo módulo de elasticidade (cerca de 20 Gpa) e alta resistência mecânica a flexão (275 a 620 MPa). Há diversas vantagens que podem ser obtidas a partir da combinação dessas propriedades, por exemplo, nesse caso grandes deformações (aproximadamente 2%) são possíveis sem ocorrer fratura do material.

Esses carbonos que apresentam estrutura em camadas desordenadas são extremamente tenazes quando comparados com outros tipos de cerâmicas. A energia de fratura do carbono pirolítico é de aproximadamente 5,5 MJ.m⁻³, e muito superior ao apresentado pela alumina (0,18 MJ.m⁻³). A deformação de fratura do carbono

depositado por vapor é superior a 5,0%, permitindo o recobrimento de materiais poliméricos flexíveis, como o polietileno, poliéster e náilon, sem que ocorra a fratura ou descolamento do recobrimento quando o substrato é flexionado. Esses materiais de carbono apresentam ainda excelente resistência ao desgaste, que pode ser atribuída à sua tenacidade, ou seja, sua capacidade de sustentar altas deformações elásticas sem esfolamento ou danos superficiais.

A força de ligação do carbono depositado por vapor em aço inoxidável e ao titânio (Ti-6Al-4V), medida através equipamento de ensaio de adesão de filmes finos, é superior a 70 MPa, em função da formação de carbetos na interface entre metal e carbono. Para outros tipos de materiais, a força de ligação é menor em função da não formação de carbetos ou outros compostos de elevada resistência.

As superfícies de carbono não são apenas tromboresistentes, mas biocompatíveis com os elementos celulares do sangue, não afetando as proteínas plasmáticas ou alterando a atividade das enzimas plasmáticas. Uma das explicações propostas para explicar tal comportamento é que o material adsorve proteínas do sangue em sua superfície. A principal aplicação do carbono é o recobrimento de válvulas cardíacas e materiais vasculares hemocompatíveis (Figura 13.12).



Figura 13.12 - Válvulas cardíacas mecânicas recobertas por carbono (Hench, 1998)

13.2.7 CERÂMICAS POROSAS

A razão para a utilização de cerâmicas porosas é a possibilidade de fornecer um local para o tecido ósseo crescer e fixar o implante biologicamente. Para o crescimento ocorrer, o tamanho do poro deve ser grande o bastante para acomodar as células (Figura 13.13), juntamente com o sistema de irrigação sanguínea, situando-se entre 150 e 200 μm de diâmetro. O tecido responde diferentemente ao diâmetro do poro do material e é resumido na Tabela 13.6.

Tabela 13.6 - Crescimento tecidual de acordo com o tamanho dos poros

Tamanho de poros	Efeito tecidual
menor que 10 μm	sem crescimento
entre 15 e 50 μm	crescimento fibrovascular
entre 50 e 150 μm	formação de osteóide
acima de 150 μm	crescimento ósseo

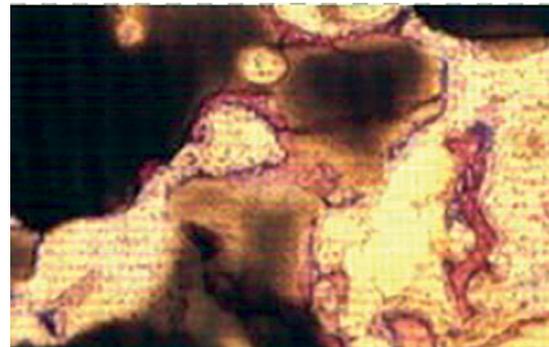


Figura 13.13 - Osteocondução de material ósseo nas paredes e nos poros de hidroxiapatita porosa (Apaceram®). 5 dias de implantação (Apaceram®, 1991)

Existem, no entanto, alguns problemas inerentes ao uso de materiais porosos. Em razão da comparável grande área superficial

interfaciando o tecido, a estabilidade e o limite de toxicidade necessárias ao material são mais severos. Ademais, a porosidade tende a degradar as propriedades mecânicas dos materiais. É conhecido que a resistência mecânica (σ) dos materiais cerâmicos decresce quase que exponencialmente com a fração volumétrica da porosidade (P) de acordo com a expressão:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-nP)$$

onde n é uma constante entre 4 e 7.

Além disso, como muita área superficial é exposta, o efeito do ambiente fisiológico na diminuição da resistência mecânica do material torna-se mais acentuado do que para materiais densos. Os materiais cerâmicos porosos são obtidos tanto para materiais bioativos (hidroxiapatita, fosfatos de cálcio) como bioinertes (alumina, zircônia) e são utilizados em locais em que o carregamento sobre o implante é reduzido, procurando-se ainda uma resposta biológica e fixação do material mais rápida.

Existem diversos métodos para a obtenção de cerâmicas porosas, sendo os mais usuais:

Incorporação de materiais voláteis eliminados durante a queima. A fração, tamanho e distribuição do volume de poros produzidos são determinados pela quantidade e tamanho da fase volátil, que pode ser naftaleno, cera, farinha, carvão, polímeros diversos.

Controle da sinterização. Os materiais porosos são obtidos através do uso de baixas densidades a verde, baixas temperaturas de sinterização, curto tempo de sinterização, ou sinterização reativa.

Sol-gel. A porosidade é obtida durante transformações de fase ou reações químicas que liberam gases, propiciando a criação de porosidade.

Replicação de estruturas poliméricas porosas. Esse é o método mais utilizado na produção de cerâmicas porosas. O processo

ocorre por meio da impregnação de uma espuma flexível de poliuretano através da imersão em uma suspensão de material cerâmico. O excesso é retirado e a queima subsequente elimina o substrato polimérico e sinteriza o pó cerâmico, levando à réplica da espuma.

Formação de espuma em suspensões cerâmicas. Esse processo envolve a incorporação de uma fase gasosa dispersa dentro de uma suspensão cerâmica contendo tipicamente o pó cerâmico, a água, os defloculantes, os ligantes e os agentes de gelificação. A incorporação pode ser feita através de agitação da suspensão, fluxo de gás, evolução de gases em função de reações químicas ou por vaporização de solvente com baixo ponto de fusão como o freon. Após a etapa de formação de espuma, o material é geleificado. O controle do tempo de gelificação e da viscosidade da suspensão é primordial para a obtenção de uma porosidade controlada e que permita sua reprodutibilidade (Figura 13.14).

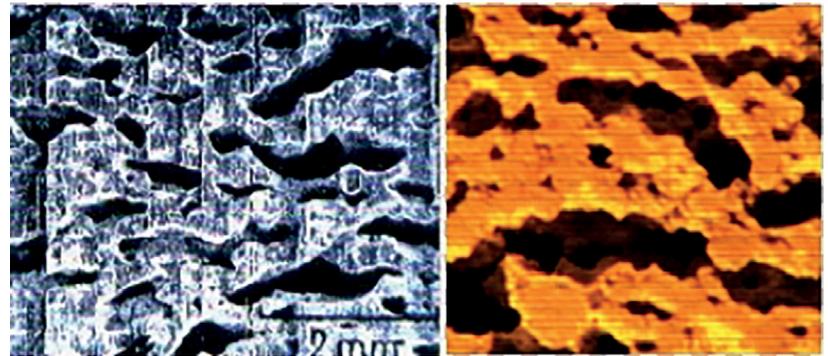


Figura 13.14 - Morfologia de implantes porosos de hidroxiapatita obtidos pelo método de formação de espuma cerâmica: comercial Apaceram® (esquerda) e em pesquisa laboratorial obtido pela evolução de peróxido de hidrogênio

Além destes métodos, é muito utilizado o método hidrotermal para a transformação da composição de alguns tipos de corais (Goniopora e Poritis, principalmente) de CaCO_3 para hidroxiapatita, mantendo-se a estrutura porosa de poros interconectados dos corais intacta.

13.2.8 CIMENTOS DE FOSFATO DE CÁLCIO

O termo “cimento de fosfato de cálcio” foi introduzido por Gruninger e colaboradores. Segundo eles, um cimento desse tipo pode ser preparado misturando um sal de fosfato de cálcio (Tabela 13.2) com água, ou com uma solução aquosa, para que se forme uma pasta que possa reagir a temperatura ambiente ou corporal, dando lugar a um precipitado que contenha um ou mais fosfato de cálcio, ocorrendo a pega pelo intercruzamento dos cristais desse precipitado.

Os cimentos de fosfato de cálcio são constituídos por um componente ácido e outro básico, que quando se misturam com água reagem para formar um ou mais produtos, sendo o comum a hidroxiapatita (Figura 13.15), com uma acidez intermediária a dos produtos de partida.

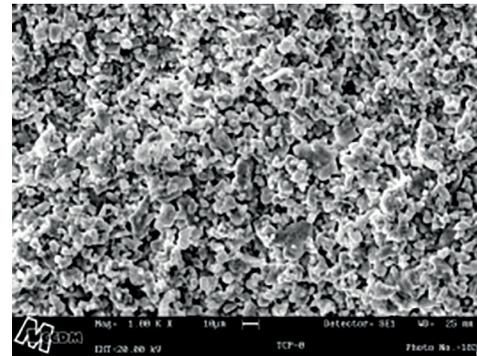


Figura 13.15 - Microestrutura de cimento de fosfato de cálcio de pega hidráulica, baseados em α -fosfato tricálcico, sendo observada a presença de hidroxiapatita precipitada em formato esferoidal

Estes cimentos reúnem uma série de vantagens que permitem seu uso como preenchimento e substituto de partes danificadas do sistema ósseo, entre as quais estão:

- Não ser necessário dar forma ao preenchimento;
- Mínima cavidade do preenchimento;

- A preparação é realizada durante o ato cirúrgico;
- Existe um ótimo contato entre osso e implante;
- Biocompatibilidade e bioatividade.

A principal desvantagem dos cimentos de fosfato de cálcio conhecidos é sua baixa resistência mecânica, que no melhor dos casos consegue igualar-se ao do osso trabecular, ou um quinto do osso cortical. Os sistemas de cimentos de fosfato de cálcio mais promissores em virtude de apresentarem valores mais elevados de resistência mecânica são os baseados no TTCP (fosfato tetracálcico - $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$) e o α -TCP (alfa fosfato tricálcico - $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).



As aplicações dos cimentos de fosfato de cálcio ainda não são bem estabelecidas, em função de não existirem ainda produtos comerciais com tempo de utilização que permita a sua avaliação. Entretanto, é previsível a sua utilização em odontologia, cirurgia bucomaxilofacial e ortopedia como substituinte da hidroxiapatita em pó ou granulada, em função de sua característica de pega que torna desnecessária a utilização de barreiras para impedir a migração do material. Outra aplicação prevista para estes materiais é a substituição de cimentos ósseos baseados no polimetilmetacrilato (PMMA), utilizado principalmente para a fixação de próteses de quadril, em função de afrouxamentos das próteses.

Além disso, esse tipo de material é utilizado na forma não polimérica, podendo causar necrose do tecido ósseo ao redor da região do implante durante o processo de polimerização, devido à reação exotérmica que ocorre. Essa reação também pode provocar resposta inflamatória, resultando na formação de células gigantes e na encapsulação fibrosa do implante. Ademais, ainda existe a dificuldade de se alterar a forma do implante de metacrilato de metila uma vez que ele já esteja polimerizado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOKI, H. **Science and Medical Applications of Hydroxyapatite**. Tóquio: Takayama Press System Center Co, 1991.

Apaceram. **Catálogo Comercial**. 1991.

BIOLOX[®] – Ceramic Orthopedic Solutions. Ceramtec Group, [s.d.]. Disponível em: <https://www.ceramtec-group.com/en/>. Acesso em: 8 abr. 2024.

BLUEBONE Large. Regener Biomateriais, [s.d.]. Disponível em: <https://regenerbio.com.br/products/blue-bone-large>. Acesso em: 8 abr. 2024.

CALLISTER JR., W. D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2006.

CHIANG, Y-M, BIRNIE III, D., KINGERY, W.D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1997.

DENSILOX[®] – Ceramic Dental Solutions. Ceramtec Group, [s.d.]. Disponível em: <https://www.ceramtec-group.com/en/>. Acesso em: 8 abr. 2024.

GRUNINGER, S. E.; SIEW, C.; CHOW, L. C.; O'YOUNG, A.; TS'AO, N. K.; BROWN, W. E. Evaluation of the Compatibility of a New Calcium-Phosphate Setting Cement. **J. Dent. Res.**, v. 63, p. 200, 1984.

HENCH, L. L. Bioceramics. **Journal of American Ceramic Society**, v. 81, n. 7, p. 1705-1728, 1998.

KINGERY, W. D.; BOWEN H. K., UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1976.

JONES, J. R.; BRAUER, D. S.; HUPA, L.; GREENSPAN, D. C. Bioglass and Bioactive Glasses and Their Impact on Healthcare. **International Journal Of Applied Glass Science**, [S.L.], v. 7, n. 4, p. 423-434, 10 nov. 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/ijag.12252>.

LEGEROS, R. Z. **Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine**. Basel: Karger, 1991.

MIRTCHI, A.; LEMAITRE, J.; TERAQ, N., Calcium Phosphate Cements: Study of the β -Tricalcium Phosphate-Monocalcium Phosphate System. **Biomaterials**, v 10, p. 475-480, 1989.

OSTEOGEN® Synthetic Bioactive Resorbable Calcium Apatite Graft. Implantent Generative Solutions, [s.d.]. Disponível em: <https://www.impladentltd.com/OsteoGen-p/200.htm>. Acesso em: 8 abr. 2024.

PARK, J. B. **Biomaterials: An Introduction.** Nova Iorque: Plenum Press, 1979.

RAVAGLIOLI, A.; KRAJEWSKI, A. **Bioceramics: Materials, Properties, Applications.** Londres: Chapman Hall, 1992.

REED, J. S. Pressing. *In*: REED, J. S. **Principles of ceramics processing.** Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1995.

RIGO, E. C. S.; OLIVEIRA, L. C.; SANTOS, L. A.; BOSCHI, A. O.; CARRODÉGUAS, R. G. Implantes metálicos recobertos com hidróxiapatita. *In*: SEMINÁRIO DE METAIS NÃO FERROSOS, IX, 1996, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABM, 1996.

SHACKELFORD, J. E. **Ciência dos materiais.** São Paulo: Prentice Hall, 2008.

TAMAHASHI, M.; YAO, T.; KOKUBO, T.; MINODA, M.; MIYAMOTO, T.; NAKAMURA, T.; YAMAMURO, T. Apatite coating on organic polymers by a biomimetic process. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, n. 11, p. 2805-2808, 1994.

WILLIAMS, D.F., Definitions in Biomaterials: Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials, Chester, England, 1986. **Progress in Biomedical Engineering**, v. 4. Amsterdã: Elsevier, 1987.

TAPERED Screw-Vent®. ZimVie, [s.d.]. Disponível em: <https://www.zimvie.com/en/dental/dental-implant-systems/tapered-screw-vent-implant.html>. Acesso em: 8 abr. 2024.

VACUUM Plasma Spraying VPS. Medicoat, [s.d.]. Disponível em: <https://medicoat.com/coatings/medical-coatings/>. Acesso em: 8 abr. 2024.

WEAST, Robert C.; ASTLE, Melvin J.; BEYER, William H. **Handbook of Chemistry and Physics 64th Ed.** Boca Raton: CRC Press, 1983.

SOBRE O AUTOR E A AUTORA

Luis Alberto Loureiro dos Santos

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos, com doutorado pela Universidade de Campinas – Unicamp. Professor Titular do Departamento de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, onde ministra ou ministrou disciplinas de Graduação e Pós-Graduação em Materiais Cerâmicos, Ciência dos Materiais e Materiais para Implantes (Biomateriais) para os cursos de Engenharia e Odontologia. Foi Chefe de Departamento e Coordenador de Curso de Engenharia de Materiais. Realizou 3 Pós-doutorados no Brasil e exterior e foi eleito Fellow da União Internacional de Sociedades de Biomateriais (IUBS BSE). Foi Presidente, além de diversos outros cargos, da Sociedade Latino Americana de Biomateriais e Órgãos Artificiais (SLABO). Possui centenas de trabalhos publicados internacionalmente e mais de uma dezena de patentes nacionais, além de ter orientado Doutores, Mestres e alunos de Iniciação Científica.

E-mail de contato: professor.luis.alberto.santos@gmail.com

ResearcherID: L-7916-2016

ORCID: 0000-0002-9099-9748

Vânia Caldas de Sousa

Engenheira de Materiais pela Universidade de Campina Grande (UFCG), com Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos, sendo desenvolvido conjuntamente na Universidade de Aveiro em Portugal. Foi Professora na Universidade São Francisco-Itatiba-SP, onde ministrou disciplinas de Graduação e de Pós-graduação para os cursos de Engenharia Mecânica. Realizou 3 Pós-doutorados no Brasil e exterior, e atualmente é Professora Titular na Universidade Federal do Rio Grande do Sul no Departamento de Materiais onde ministrou ou ministra disciplinas de Ciências dos Materiais, Cerâmicas Avançadas, Cerâmica Física, Materiais de Construção Mecânica II e Materiais e Processos I. Foi Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais. Publicou mais de 60 artigos em periódicos internacionais, mais de 90 trabalhos em anais de congressos nacionais e internacionais, 1 livro publicado e 6 capítulos de livros, além de ter orientado uma infinidade de alunos de Iniciação Científica, Mestrado e Doutorado.

Volume

III

WWW.PIMENTACULTURAL.COM

INTRODUÇÃO AOS MATERIAIS CERÂMICOS

Sinterização
e Propriedades